JUSTUS LIEBIGS

ANNALEN DER CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON
RICHARD KUHN

IN GEMEINSCHAFT MIT
K. FREUDENBERG · TH. WIELAND · G. WITTIG
K. ZIEGLER

REDAKTION
R. KUHN · H.-J. BIELIG · D. WEISER

BAND 629
1960

VERLAG CHEMIE · GMBH
WEINHEIM/BERGSTR.

АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

ПЕРЕВОД С НЕМЕЦКОГО
Н. Н. КОРНЕЕВА, Г. И. СОБОЛЬ
и Д. С. СТАСИНЕВИЧА

ПОД РЕДАКЦИЕЙ
доктора химических наук
А. Ф. ЖИГАЧА

ИЗДАТЕЛЬСТВО ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
Москва · 1962

АННОТАЦИЯ

Книга представляет собой сборник, состоящий из 18 статей, причем 11 статей принадлежат известному немецкому ученому Циглеру.

В сборнике рассматривается получение алюминийтриалкилов и диалкилалюминийгидридов из олефинов, водорода и алюминия, а также из изобутилалюминиевых соединений; реакции разложения алюминийтриалкилов и их пиролиз. Подробно разбираются реакции алюминийтриалкилов с двуокисью углерода и двуокисью серы, реакции алюминийорганических соединений с ацетиленовыми углеводородами и синтез спиртов из алюминийорганических соединений. В двух статьях рассматриваются комплексные соединения алюминийалкилов. Отдельно разобран вопрос о применении адиабатической криометрии к алюминийорганическим соединениям. Рассматривается также количественное определение диалкилалюминийгидридов и определение «активности» алюминийорганических соединений как катализаторов.

Книга рассчитана на широкий круг химиков-органиков.

Редакция литературы по химии

ПРЕДИСЛОВИЕ

За последние годы наблюдается быстрое развитие химии алюминийорганических соединений. Открыт ряд новых способов синтеза алюминийтриалкилов, например получение алюминийтриалкилов и диалкилалюминийгидридов путем взаимодействия алюминия с олефинами и водородом, получение алюминийтриалкилов присоединением олефинов к диалкилалюминийгидридам, взаимным вытеснением олефинов и т. д. Наряду с этим получили дальнейшее развитие уже известные ранее методы синтеза алюминийтриалкилов. В ходе исследований были получены новые алюминийорганические соединения.

В настоящее время найдены новые пути практического использования алюминийорганических соединений, благодаря чему они приобрели большое техническое значение. На основе алюминийорганических соединений возможно получение углеводородов, спиртов, карбоновых кислот, элементорганических соединений и чистого алюминия.

После того как Циглером* были открыты реакции присоединения алюминийтриалкилов к олефинам и реакции взаимного вытеснения олефинов и разработан способ регулирования скоростей этих реакций путем добавок сокатализаторов (четыреххлористого титана и др.), алюминийорганические соединения нашли широкое применение в качестве катализаторов полимеризации олефинов, для получения полиэтилена, полипропилена, полиизопренового каучука и т. д. Алюминийорганические соединения применяются также в качестве катализаторов различных реакций органического синтеза (гидрирования, крекинга, реакции Фриделя — Крафтса и др.), для очистки газов от кислорода и влаги и в ряде других областей.

В предлагаемой вниманию читателей книге представлены теоретические и экспериментальные исследования, проведенные за последнее время Циглером и его учениками в области алюминийорганических соединений.

В этих статьях подробно изложены результаты исследований, охватывающих прямой синтез алюминийтриалкилов и

* Ziegler K., Angew. Chem., 68, 721 (1956); Хим. наука и пром., 2, № 1, 19 (1957); Успехи химии, 26, 1187 (1957).

алкилалюминийгидридов из олефина, водорода и алюминия, новые комплексные соединения алюминийтриалкилов и алкилалюминийгалогенидов, реакции термической диссоциации алюминийтриалкилов, реакции обмена алкильными радикалами и вытеснения, реакции присоединения алюминийорганических соединений по двойной связи, синтез α-олефинов из этилена, синтез спиртов из алюминийорганических соединений, новые методы анализа алюминийорганических соединений и т. д. Значительный интерес как для химиков-исследователей, так и для химиков-технологов представляет описание условий экспериментов, применявшейся аппаратуры и установок.

Литература по химии алюминийорганических соединений немногочисленна. В отечественной литературе эти вопросы освещены в монографии Несмеянова А. Н. и Кочешкова К. А.* и в работах других авторов**.

К недостаткам книги следует отнести часто встречающиеся повторения в отдельных статьях и в некоторых случаях излишне подробное изложение материала.

Несмотря на указанные недостатки, публикуемый сборник статей дает довольно полное представление о работах и последних достижениях ведущих специалистов в области алюминийорганических соединений и поэтому представляет значительный интерес для широкого круга советских химиков.

Главы I, III—VI, VIII, IX и XV перевел Стасиневич Д. С., главы II, XI, XII, XVI—XVIII — Корнеев Н. Н., главы VII, X, XIII, XIV — Соболь Г. И.

А. Жигач

---

* Кочешков К. А., Несмеянов А. Н., Синтетические методы в области металлорганических соединений элементов 3 группы. Изд. АН СССР, 1945.

** Жигач А. Ф., Стасиневич Д. С., Методы синтеза алюминийорганических соединений. Сб. «Реакции и методы исследования органических соединений», вып. 10, стр. 209—374, Госхимиздат, 1961.

Глава I

ПОЛУЧЕНИЕ АЛЮМИНИЙТРИАЛКИЛОВ И ДИАЛКИЛАЛЮМИНИЙГИДРИДОВ ИЗ ОЛЕФИНОВ, ВОДОРОДА И АЛЮМИНИЯ

Циглер К., Геллерт Г., Лемкуль Г., Пфоль В., Цозель К.

Ziegler K., Gellert H. G., Lehmkuhl H., Pfohl W., Zosel K., Lieb. Ann. Chem., 629, 1, 1960

В статье подробно описаны две разновидности в принципе уже известного [1—4] «прямого синтеза» алюминийтриалкилов из алюминия, водорода и олефинов:

1. Одностадийный синтез при наличии в реагирующей системе всех трех компонентов одновременно, который особенно пригоден для изобутилалюминиевых соединений и в известной модификации также для трипропилалюминия и его высших гомологов.

2. Двустадийный способ, при котором в первой стадии из 2 молей триалкилалюминия в отсутствие олефина получают 3 моля диалкилалюминийгидрида по реакции

$$2\,(C_nH_{2n+1})_3\,Al + Al + 1\frac{1}{2}\,H_2 \longrightarrow 3\,(C_nH_{2n+1})_2\,AlH$$

и во второй стадии присоединением олефина превращают его в 3 моля триалкилалюминия [этот способ особенно хорош для $(C_2H_5)_3Al$].

О возможности непосредственного присоединения водорода к алюминию с образованием гидрида алюминия до последнего времени ничего не было известно. Поэтому открытие реакции присоединения олефинов к гидриду алюминия с образованием алюминийтриалкилов [5—7] вначале могло иметь лишь ограниченное значение для синтеза алюминийорганических соединений. Это открытие могло бы привести к более простому синтезу, если бы удалось соединить алюминий, олефины и водород, не получая предварительно гидрида алюминия. После известных, вначале безрезультатных попыток в конце 1953 г. начались систематические поиски такой возможности. В результате этих исследований был найден новый способ синтеза алюминийтриалкилов, который описан в предварительном сообщении [1] и в обзорных статьях [2—4].

Работавшие ранее в этой области Холл и Нэш [8] установили, что под давлением при 150° в смеси хлористого алюминия, алюминиевого порошка и этилена наряду с маслообразными полимерами этилена образуются значительные количества этилалюминийхлоридов $C_2H_5AlCl_2$ и $(C_2H_5)_2AlCl$. Поскольку этилен и водород не могут непосредственно образовывать

этильные группы, здесь необходима реакция, в результате которой выделяется водород, — дегидрирование этилена или полимеров этилена хлористым алюминием. Позже Рутруфф [9] установил, что результаты Холла и Нэша могут быть улучшены, если к смеси добавить водород.

Эти три автора все же не смогли отказаться от представления, что без хлористого алюминия реакция невозможна и он должен присутствовать в больших количествах. Это понятно, так как Холл и Нэш проводили свои наблюдения в рамках исследований по полимеризации этилена в присутствии хлористого алюминия. Фактически для образования этильных групп, связанных с алюминием, по-видимому, достаточно наличия этилена, водорода и собственно алюминия. Однако триэтилалюминий может и не содержаться в реакционной смеси, так как он по реакции

$$Al(C_2H_5)_3 + AlCl_3 \longrightarrow C_2H_5AlCl_2 + (C_2H_5)_2AlCl$$

тотчас превращается в этилалюминийсесквихлорид (а также в зависимости от количественных соотношений или в монохлорид, или в дихлорид) * [10]. Хлористый алюминий принимает участие лишь во вторичных реакциях. Нельзя, однако, сказать, что присутствие его несущественно для общего хода реакции. Если условия реакции (температура, давление) таковы, что триэтилалюминий образуется сам, этилен быстро расходуется в интенсивных последующих реакциях (а именно на достройку триэтилалюминия до высших алюминийтриалкилов или на образование соответствующих высших олефинов [5, 6, 11, 12]. По необходимости общая реакция должна была бы принять совсем иное направление. По Холлу — Нэшу — Рутруффу хлористый алюминий действует при этом, по-видимому, в качестве связывающего средства для (возможно, первично образующегося) триэтилалюминия. Это понижает реакционную способность триэтилалюминия по отношению к этилену ($(C_2H_5)_2AlCl$ реагирует с этиленом при температурах выше 250° [8b]), а также «консервирует» как этильные группы, связанные с алюминием, так и необходимый для реакции этилен.

Основная проблема при проведении прямого синтеза алюминийтриалкилов состоит, по-видимому, в нахождении условий, при которых применяемые олефины не должны вступать в дальнейшие реакции.

При планировании опытов следовало исходить из того, что сам по себе металлический алюминий не может реагировать,

* При этом нельзя утверждать, что в опытах Холла и Нэша, а также Рутруффа первично образовывался триэтилалюминий. Процесс можно себе представить так, что первично образуются алюминийорганические хлориды. Экспериментально этот вопрос решить невозможно.

а должен быть подвергнут известной активации. Первые опыты проводили в присутствии диалкилалюминийгалогенидов. При этом было замечено, что в присутствии диалкилалюминийхлоридов иногда может происходить гидрирование. Поэтому применение менее агрессивных диалкилалюминийиодидов может быть более перспективным. Если в реакционной смеси присутствует только диалкилмоногалогеиид, то вновь образующееся алюминийорганическое соединение не может быть ничем иным, кроме триалкилалюминия. Фактически уже в первых опытах такого рода (с этиленом и затем с пропиленом) появилась возможность наблюдать наряду с образованием больших количеств этана или пропана также и заметное образование алюминийорганических соединений.

ОДНОСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ ТРИИЗОБУТИЛАЛЮМИНИЯ

Условия реакции были такими, что можно было ожидать дальнейшего взаимодействия этилена и α-олефинон с образовавшимся триалкилалюмииием (достройка до высших алюминийтриалкилов этиленом, каталитическая димеризация для пропилена). Очень скоро поэтому решили применить для этих опытов изобутилен как простейший представитель олефинов, индифферентных по отношению к алюминийтриалкилам. Эти опыты быстро привели к успеху. При этом наряду с индифферентностью изобутилена к алюминийтриалкилам играло роль и то обстоятельство, что изобутилен в реакционных смесях гидрируется водородом, очевидно, труднее, чем, например, этилен или пропилен.

В ходе разработки этого способа был накоплен большой опыт, о котором здесь кратко сказано в общем виде. Более подробно развитие процесса можно проследить по патентам [13а — i].

Важно, чтобы поверхность алюминия под алюминийорганическим соединением была чистой, чтобы пассивирующий окисный слой не мог образовываться снова. Существуют такие сорта тонкоизмельченного алюминия, с которыми можно провести реакцию без больших затрат на его активирование. Хорошим исходным материалом является «термитный алюминий» — по возможности свежеполученный. Продажная алюминиевая бронза более тонко измельчена, но часто оказывается совершенно непригодной. Один способ активации алюминия состоит, например, в обработке алюминия недостаточным количеством бромистого этила (с иодидами работать нет необходимости); при этом образуется сесквибромид, который затем тщательно сливают и добавляют триалкилалюминий, например триэтилалюминий или целесообразнее триизобутилалюминий. После этого

загружают изобутилен, нагнетают водород и нагревают до 130° при вращении или встряхивании автоклава, причем давление на протяжении 12 час. снижается.

При первой загрузке подобного рода образуется исключительно или почти исключительно изобутан и совсем не получается триизобутилалюминия. Если же после этого слить с оставшегося в автоклаве алюминия бо́льшую часть жидкости и снова добавить изобутилен и водород (не добавляя триалкилалюминия), то во втором опыте уже около 50% изобутилена гидрируется и 50% вступает в реакцию с образованием триизобутилалюминия. При третьей загрузке примерно 10—15% изобутилена превращаются в изобутан и 85—90% в триизобутилалюминий. Чтобы при однократной загрузке автоклава провести возможно больше операций, надо с самого начала брать достаточно большое количество алюминия.

При многократном повторении процесса степень гидрирования изобутилена возрастает. Вероятно, это связано с тем, что примеси алюминия (Cu, Fe) освобождаются и действуют по типу катализаторов Рэнея. Также определенную роль играет и поверхность автоклава, особенно в начале реакции: ржавчина со стальных автоклавов (такие применяются), реагируя с алюминиевыми соединениями, дает коллоидальное железо, которое действует как катализатор гидрирования.

Опыты показали, что присутствие галогенидов алюминия в системе как катализаторов не является необходимым: в серии опытов количество их постепенно снижается.

На основании практического опыта активирование алюминиевого порошка сначала проводилось чисто механически, путем многочасового размола в среде триалкилалюминия (в данном случае триизобутилалюминия) в шаровой мельнице. Даже появившиеся в последнее время в продаже сорта тонкоизмельченного алюминия, применяемые без предварительной обработки, реагируют быстрее, если их предварительно размолоть в шаровой мельнице в присутствии триалкилалюминия. Наконец, для опытов крупного масштаба применяется алюминий, полученный распылением жидкого металла из сопла быстрым током газа непосредственно в триалкилалюминии или углеводороде, содержащем 5% триалкилалюминия. Длительная практика осуществления многочисленных вариантов этого способа на опытных установках показывает, что скорость реакции зависит от множества факторов, не все из которых уже ясны. В связи с этим в новейшей патентной литературе появился ряд предложений, рекомендующих ускорить синтез алюминийтриалкилов по этому способу [14—16]. Многие из этих предложений были проверены, однако однозначно установить наличие утверждаемого эффекта не удалось. Это можно объяснить тем, что отдельные наблюдения различных изобретателей проводились в определенных условиях и выводы из них не могут быть применены к другим условиям, отличающимся от тех, которые приводятся в патентах для описываемых опытов.

Методику синтеза триизобутилалюминия можно использовать для получения высших гомологов: триизогексил- и триизооктилалюминия из 2-метилпентена-1 $C_3H_7C(CH_3)=CH_2$ (полученного из пропилена димеризацией с трипропилалюминием как катализатором), и соответственно диизобутилена $(CH_3)_3CCH_2C(CH_3)=CH_2$. Эта реакция пригодна также для получения соответствующего алкилалюминия из лимонена $CH_3C_6H_8C(CH_3)=CH_2$.

ДИИЗОБУТИЛАЛЮМИНИЙГИДРИД

В процессе прямого синтеза алюминийтриалкилов в зависимости от условий постоянно образуются различные количества диалкилалюминийгидридов в соответствии с уравнением

$$Al + 1\frac{1}{2} H_2 + 2C_nH_{2n} \longrightarrow HAl(C_nH_{2n+1})_2.$$

Сырой триизобутилалюминий, полученный из алюминия, изобутилена и водорода, содержит, как правило, большие или меньшие количества диизобутилалюминийгидрида, от которых можно легко освободиться путем последующей обработки реакционной смеси изобутиленом под давлением при 80—100°. Очистить триизобутилалюминий можно также путем перегонки в хорошем высоком вакууме. Диизобутилалюминийгидрид, кипящий значительно выше, чем триизобутилалюминий, остается в кубе. Хорошие дистилляты такого рода должны полностью закристаллизовываться во льду или, во всяком случае, при —5° (т. пл. чистого триизобутилалюминия +6°).

Все алюминийтриалкилы обладают определенной склонностью к отщеплению олефина и превращению в соответствующие диалкилалюминийгидриды. Такая тенденция к отщеплению олефина особенно велика у алюминийтриалкилов с α-разветвленными первичными радикалами. Это приводит к тому, что триизобутилалюминий в чистом виде или в виде сырого продукта, уже содержащего гидрид, при 100—150° энергично отщепляет 1 моль изобутилена, превращаясь в диизобутилалюминийгидрид.

Поскольку при применении изобутилалюминиевых соединений различие между триалкилалюминием и диалкилалюминийгидридом в ряде случаев не играет роли, рекомендуется превращать продукты прямого синтеза в чистый диизобутилалюминий-

гидрид. При этом возвращается значительная часть изобутилена. Диизобутилалюминийгидрид легко перегоняется в высоком вакууме, в результате чего получают совершенно чистое индивидуальное соединение, которое легко превращается в триизобутилалюминий при умеренном нагревании с изобутиленом.

ПРЯМОЙ СИНТЕЗ ТРИЭТИЛАЛЮМИНИЯ И ЕГО ВЫСШИХ ГОМОЛОГОВ (БЕЗ α-РАЗВЕТВЛЕНИЯ В АЛКИЛЬНОМ РАДИКАЛЕ)

Методы синтеза триизобутилалюминия и его аналогов не могут быть использованы для синтеза триэтилалюминия и других алюминийтриалкилов с прямыми цепями. Хотя указанные алюминиевые соединения, казалось бы, и можно получить таким путем, опыты невоспроизводимы и результаты их зависят от многих случайностей. Как правило, происходит гидрирование олефинов с небольшим расходом алюминия на основную реакцию.

При изучении этой реакции было установлено, что триалкилалюминий, который вначале рассматривался как средство защиты свободной поверхности алюминия, фактически выполняет важную роль посредника реакции. В отсутствие олефина и в присутствии водорода можно превратить алюминий в диалкилалюминийгидрид

$$2Al(C_nH_{2n+1})_3 + Al + 1\frac{1}{2}H_2 \longrightarrow 3HAl(C_nH_{2n+1})_2,$$

причем число атомов алюминия, связанных с органическими радикалами, возрастает на 50%. Присоединение олефина к диалкилалюминийгидриду приводит к получению 3 молекул триалкилалюминия вместо 2, первоначально использованных. Сочетание этих двух реакций при их многократном повторении позволяет получить любое заданное количество триалкилалюминия из алюминия, олефина и водорода и, следовательно, представляет собой механизм синтеза триизобутилалюминия. Таким образом, прямой синтез триэтилалюминия, трипропилалюминия и других высших алюминийтриалкилов с прямыми цепями не вызывает больше никаких затруднений. Для успешного проведения реакции можно исходить из определенного количества соответствующего триалкилалюминия в смеси с алюминием и в присутствии достаточного количества водорода (его расход время от времени следует пополнять) постепенно добавлять при 120° олефин. Способ пригоден для всех олефинов (от пропилена до высших гомологов), которые можно легко перекачивать в жидком состоянии. Можно также разделить процесс на две вышеупомянутые стадии. Первая — проводится при 110—140° и давлении водорода 50—200 *ат*; вторая — в отсутствие водорода при 80—100° и — в случае синтеза триэтилалюминия — при максимальном давлении этилена 10 *ат* (см. также работу [17]).

Ясно, что при работе по этому способу конечными продуктами могут быть как алюминийтриалкилы, так и диалкилалюминийгидриды. Если последней стадией является исчерпывающая обработка водородом в присутствии алюминия, продукт реакции — преимущественно диалкилалюминийгидрид. Небольшие количества примеси триалкилалюминия (по крайней мере для низших членов ряда) отделяются при вакуум-перегонке в качестве предгона. Синтез триэтилалюминия и диэтилалюминийгидрида (до сооружения непрерывно действующей опытной установки с двумя реакторами для обеих стадий) часто проводили таким образом, что в большем автоклаве один объем триэтилалюминия превращали в практически равный объем диэтилалюминийгидрида и затем либо превращали путем обработки этиленом в $1^1/_2$ объема триэтилалюминия, отбирали оттуда $^1/_2$ объема и повторяли операцию, либо отбирали $^1/_3$ объема диэтилалюминийгидрида, а оставшиеся $^2/_3$ объема превращали взаимодействием с этиленом в 1 объем триэтилалюминия для того, чтобы вернуться к исходному состоянию.

Возможность проведения синтеза алюминийтриалкилов, по-видимому, связана с тем, что реакция (хотя она и неизвестна)

$$Al + 1\frac{1}{2}H_2 \longrightarrow AlH_3$$

определенно эндотермична, в то время как реакция

$$AlH_3 + 2AlR_3 \longrightarrow 3AlHR_2$$

экзотермична и их суммарная реакция

$$2AlR_3 + 1\frac{1}{2}H_2 + Al \longrightarrow 3HAlR_2$$

также заметно экзотермична.

В заключение необходимо заметить, что новый способ получения алюминийорганических соединений связан с теми же ограничениями, как и ранее описанный синтез из собственно гидрида алюминия: олефины должны содержать группу $CH_2=$, тогда образуются преимущественно первичные алюминиевые соединения. Можно также получить диалкилалюминийгидриды со вторичными остатками при алюминии, но эта возможность до сих пор не имела особого значения. Каких-либо указаний на получение алюминиевых соединений с третичными остатками до настоящего времени не имеется.

Наконец, следует упомянуть, что существует и другой путь (открытый Лемкулем и Кёстером [18, 19]) для перехода от алю-

минийтриалкилов к диалкилалюминийгидридам. Если алюминийтриалкилы нагревать до 140—160° с водородом под давлением, то протекает реакция

$$R_3Al + H_2 \longrightarrow RH + HAlR_2.$$

Таким образом, превратить триалкилалюминий в диалкилалюминийгидрид можно также и без добавки алюминия; эта возможность в определенных случаях может быть использована. Естественно, что на этом не может быть основан синтез алюминийтриалкилов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В приводимых ниже примерах даются различные варианты нового способа синтеза.

Активация алюминия в шаровой мельнице. 10 ч. алюминиевого порошка интенсивно размалывают в атмосфере азота в шаровой, лучше вибрационной, мельнице (см. работу [7], стр. 110) со 100 ч. готового триалкилалюминия в течение 8 или 12 час. Применяются стальные шары. Если придется применять обычные вращающиеся шаровые мельницы, то целесообразно установить необходимое время размола предварительными опытами. Рабочий объем мельницы должен быть двукратным по сравнению с объемом жидкости; заполнение шарами — на 80% объема (это относится только к вибрационным шаровым мельницам, заполненным стальными шарами одинаковой величины).

Связано ли активирование только с освобождением поверхности металлических частиц, не ясно. Возможно, увеличивающийся со временем намол примесей из шаров и стенок мельницы также имеет значение.

Мельница, применявшаяся для небольших опытов, имела высоту 90 *мм* и диаметр 170 *мм* при емкости 0,9 *л*; для препаративных целей использовалась мельница емкостью 5 *л*, имевшая высоту 170 *мм* и диаметр 210 *мм*. В зависимости от требуемой загрузки могут быть применены вибрационные мельницы ходовых типов с соответствующими размерами барабана.

Активация алюминия непосредственно в неразбавленном жидком триалкилалюминии имеет то преимущество, что в загрузку не попадают никакие посторонние примеси, однако недостатком этого способа является необходимость иметь к началу работы довольно много готового триалкилалюминия, который должен быть получен другими способами (см. работу [7], стр. 114—116). Можно, однако, проводить активирование в среде углеводорода, лучше алифатического (гексан, циклогексан, изооктан и т. п.), к которому (это важно) добавлено около 5% триалкилалюминия. Это имеет также и то преимущество, что получаемые суспензии вплоть до высокого содержания алюминия остаются жидкими и поэтому более удобны в обращении.

Для опытов с большими загрузками применялись исключительно вибрационные шаровые мельницы* с неподвижно закрепленным на вибрирующей оси барабаном общей емкостью 150 *л* и полезной — 50 *л*. Барабан мельницы снабжен сварной рубашкой, через которую при работе прокачивают масло. Масло проходит через охлаждаемый водой змеевик и возвращается в рубашку. В мельницу загружают 560 *кг* стальных шаров диаметром 1,2 *см*. Относительно центральной оси она закреплена наклонно, благодаря чему облегчается выгрузка алюминиевой суспензии, осуществляемая при помощи широкого металлического шланга, непосредственно в автоклав. Загрузка составляет 5 *кг* алюминиевого порошка и 30 *л* жидкости.

При наличии аппаратуры исключительно простым и эффективным является (уже упомянутое на стр. 10) распыление расплавленного алюминия через сопло при помощи струи газа непосредственно в триалкилалюминий или его раствор. Можно за несколько минут превратить большое количество алюминия в шарики диаметром 5—30 μ, которые образуют с совсем небольшим количеством жидкости (25% алюминия по весу) подвижную суспензию. Приготовленный таким способом алюминий является более реакционноспособным, чем размолотый, в том случае, если при распылении было исключено присутствие каких бы то ни было следов веществ, содержащих серу. Это может иметь место тогда, когда распыление алюминия производится в растворе триалкилалюминия, а органический растворитель может содержать примесь серы. Образование тяжелого остатка, наблюдавшееся при синтезе триэтилалюминия на опытной установке, связано именно с этим. В течение длительного времени в качестве среды для распыления успешно применялся гексан (полученный из когазина по Фишеру). При переходе от гексана к изооктану (содержащему серу) скорость образования триэтилалюминия резко снизилась.

При измельчении алюминия распылением затрата времени составляет около 0,7%, а затрата энергии около 10% от соответствующих затрат времени и энергии при употреблении крупных вибрационных шаровых мельниц.

Активирование алюминия предварительной реакцией с небольшим количеством бромистого этила было описано подробно раньше, так что останавливаться на нем нет необходимости.

---

* Производство фирмы «Зибтехник», Мюльхейм—Рур.

Изобутилалюминиевые соединения

Триизобутилалюминий

4,0 *кг* свежего термитного алюминия, из которого продувкой азотом удален воздух, загружают в шаровую вибрационную мельницу (полезный объем 50 *л*) и размалывают в течение 9 час. с 30 *кг* триизобутилалюминия. Полученную суспензию при частом встряхивании выгружают через широкий металлический шланг в цилиндрический вращающийся автоклав емкостью 50 *л*, изготовленный из обычной стали. Длина автоклава 210 *см*, ширина 19 *см*, толщина стенок 2 *см*. Автоклав рассчитан на давление 450 *ат*. Головка автоклава имеет особый закрепленный болтами люк, так что всю операцию можно проводить при закрытой крышке. В автоклав вводят длинную трубу, конец которой перфорирован и сверху покрыт тонкой металлической сеткой. С помощью этой трубы при горизонтальном положении автоклава триизобутилалюминий выдавливают азотом, насколько это возможно, и получают обратно около 20 *кг*, которые после пополнения до 30 *кг* используют в следующей операции. После этого перфорированную трубу удаляют, передавливают в автоклав при помощи азота из баллона, рассчитанного на давление 15 *ат* и имеющего нижний вентиль, 12,0 *кг* жидкого изобутилена и нагнетают при помощи компрессора электролитический водород до давления 200 *ат* (важно, чтобы жидкие и твердые реагенты, загруженные в автоклав, занимали объем не более 40 *л*). Автоклав нагревают при постоянном его вращении в течение 40 мин. до 80°, затем ослабляют нагревание и прекращают его совсем при достижении 100°. Это дает возможность легко управлять реакцией, начавшейся при 80° и протекающей с выделением тепла. Температура не должна превышать 110° и позже путем нагревания поддерживается при 105°. Через 40—60 мин. давление падает до 70 *ат*. Автоклав останавливают и снова нагнетают водород до давления 150 *ат* для пополнения израсходованного. Спустя примерно 6 час. содержимое автоклава охлаждают до 70° и спускают из автоклава газы, которые могут содержать только немного изобутилена. После полного охлаждения вводят снова перфорированную трубу и отфильтровывают через нее продукты реакции.

После этого снова загружают 12,0 *кг* изобутилена, нагнетают водород до 200 *ат* и поступают, как описано выше. В этом случае поглощение водорода заканчивается примерно только за 8 час. Общий выход триизобутилалюминия за вычетом загруженного вначале составляет от 23,2 до 24,7 *кг*, или 80—85% теоретического (считая на загруженный изобутилен; по вступившему в реакцию алюминию выход всегда теоретический). Продукт имеет темную окраску, вызванную небольшим количеством шлама из примесей алюминия.

Вещество тотчас же окисляется на воздухе, дымит и при соприкосновении с влагой воспламеняется. Если полученный сырой продукт содержит много гидрида, его снова обрабатывают изобутиленом в автоклаве при 70° в течение 5 час. После удаления растворенных газов триизобутилалюминий перегоняют при 60° и 12 *мм* рт. ст. в аппарате с широкой охлаждаемой трубкой. Приемник охлаждается гексан—углекислотной смесью. Т. кип. 58—60° (10^{-4} *мм* рт. ст.); он затвердевает в виде больших прямоугольных пластинок, плавящихся при температуре ниже комнатной (т. пл. чистого соединения +6°). В качестве загрязнений может присутствовать 0,5—1% диизобутилалюминийгидрида. Количество его возрастает, если температура бани при перегонке превышает 90°. (Дальнейшие указания по получению чистого триизобутилалюминия см. на стр. 18.)

Автоклав можно тотчас же применять для повторения такого же синтеза, начинающегося с введения суспензии алюминия в триизобутилалюминии. После многократного повторения операции все содержимое автоклава целесообразно выгрузить без фильтрации, поскольку оно сильно обогащено неактивной частью алюминия. Этот металлический шлам после повторного размола может быть снова пущен в дело.

Вначале часть триизобутилалюминия можно заменить гексаном. Однако если имеется в наличии достаточное количество триизобутилалюминия, то следует предпочесть описанный здесь способ. Само собой разумеется, можно работать со значительно меньшими количествами, если исходить из 20—30 *мл* любого алюминийтриалкила, разбавляя его гексаном (1 : 10 — 1 : 20) и применяя небольшую шаровую мельницу. Исходный триалкилалюминий после многократного повторения реакции так разбавляется триизобутилалюминием, что присутствие его становится несущественным.

Иногда в первом опыте образуется вновь только небольшое количество триизобутилалюминия, и значительная часть изобутилена превращается в изобутан. После одного — двух повторений опыт протекает нормально.

Диизобутилалюминийгидрид

9,35 *кг* триизобутилалюминия (можно сырца) медленно нагревают до 140° в атмосфере азота в металлическом аппарате, который через обратный холодильник и две ловушки, охлаждаемые до —30° для защиты от попадания паров алюминийорганических соединений, присоединен к жидкостному ротационному насосу (насосная жидкость — полигликоль). При нагревании

отщепляется изобутилен, который может быть сконденсирован после насоса в охлаждаемой ловушке (т. кип. —6°). Через 9 час. отщепление изобутилена заканчивается и давление падает до 2 *мм* рт. ст. Во время реакции заметного образования водорода не наблюдается. Сырой диизобутилалюминийгидрид перегоняют либо порциями в стеклянном приборе (т. кип. 89—105°/10^{-4} *мм* рт. ст.), либо в пленочном испарителе по Самбэю [20] (т. кип. 140°). Полученный продукт представляет собой бесцветную жидкость. Выход 6,74 *кг*. При тщательно проведенной операции продукт должен иметь активность 97—100% (см. гл. III, стр. 31).

Из перегнанного диизобутилалюминийгидрида можно легко приготовить чистый триизобутилалюминий следующим образом.

Триизобутилалюминий. В охлажденной до —20° стеклянной ампуле конденсируют 20,7 *г* (0,37 моля) чистого изобутилена, добавляют в атмосфере азота 25,6 *г* (0,18 моля) перегнанного диизобутилалюминийгидрида и ампулу запаивают. Затем ее помещают в охлажденный до —10° полулитровый автоклав и закрепляют при помощи медной ваты. В автоклав заливают немного жидкого изобутилена, быстро закрывают и встряхивают при 70—75° в течение получаса, затем выдерживают при той же температуре в течение 4,5 час. Охлаждают до —10°, переводят содержимое ампулы в колбу и конденсируют выделяющийся избыточный изобутилен в охлаждаемой ловушке. Остаток изобутилена отгоняют в вакууме водоструйного насоса, избегая нагревания выше комнатной температуры. Полученный продукт, прозрачный, как вода, не содержит олефина, но содержит около 0,2% диизобутилалюминийгидрида; т. пл. +6°.

Три-*н*-пропилалюминий

В пятилитровой вибрационной шаровой мельнице размалывают 210 *г* алюминиевого порошка с 156 *г* три-*н*-пропилалюминия * в 1200 *мл* гексана в течение 15 час. Полученную таким образом суспензию загружают во вращающийся автоклав емкостью 5 *л* (оснащение автоклава см. стр. 16), ставят его вертикально и после отстаивания сифонируют жидкость. Затем нагнетают водород до давления 200 *ат* и нагревают при постоянном вращении автоклава до 110—117°. Для подачи пропилена вращение автоклава на короткое время прекращают и впрыскивают с помощью насоса высокого давления 720 *г* жидкого пропилена отдельными порциями, как показано в таблице.

* О получении см. [7], стр. 115.

Протекание синтеза три-*н*-пропилалюминия

Время, мин.	Температура, °C	Давление, *ат*		Количество пропилена, *г*
		до подачи пропилена	после подачи пропилена	
0	114	290	315	155
25	117	285	310	155
60	113	265	300	230
165	117	250	280	180
300	107	235	—	—

Через 5 час. опыт заканчивается. После этого газообразную часть содержимого автоклава отдувают в газометр и получают 385 *л* водорода, не содержащего заметных количеств пропана или пропилена. Чтобы получить продукт, не содержащий дипропилалюминийгидрида, добавляют еще 300 *г* пропилена и нагревают 6 час. при 60° при постоянном вращении автоклава. Избыточный пропилен отдувают после охлаждения.

Сырой три-*н*-пропилалюминий очищают перегонкой в вакууме. Т. кип. 56° (0,2 *мм* рт. ст.). Перегнанный продукт бесцветный. Выход 970 *г* (за вычетом первоначально загруженного количества). Предгон представляет собой гексан. Остаточное давление при перегонке не должно превышать 0,2 *мм* рт. ст., в противном случае может отщепляться пропилен.

Совершенно аналогично получают из α-бутилена три-*н*-бутилалюминий и из богатой олефинами фракции продуктов крекинга парафинов по Фишеру — Тропшу смесь высших алюминийтриалкилов, которая не поддается перегонке.

Этилалюминиевые соединения

Триэтилалюминий

Приводимый ниже способ можно рекомендовать для получения больших количеств триэтилалюминия. Для загрузки берут примерно 24 *л* триэтилалюминия и в каждом реакционном цикле (2 дня) получают около 10 *л* нового. Преимущества способа могут быть использованы только тогда, когда проводится ряд операций с их многократным повторением. Лишь в этом случае можно в течение приблизительно одного месяца получить до 100 *л* триэтилалюминия. Описанный здесь способ можно легко воспроизвести. При уменьшении масштаба работы затрата времени остается примерно той же.

а) 2,25 *кг* алюминиевого порошка (применяемого для термитных смесей, лучше свежеприготовленного) размалывают с 19,1 *кг*

триэтилалюминия в большой шаровой вибрационной мельнице в течение 9 час. Полученную суспензию загружают при частом встряхивании во вращающийся автоклав емкостью 50 *л* (см. стр. 16). Затем нагнетают электролитический водород до давления 200 *ат* и нагревают при постоянном вращении автоклава до 100—110° (подъем давления до ~280 *ат*). Примерно при 100° начинается реакция, что отмечается по быстрому падению давления. Через 1,5—2 часа поглощение водорода заканчивается, причем общее снижение давления составляет 100 *ат*. При этом температура реакции не должна превышать 115°, так как в противном случае начинается побочная реакция, приводящая к образованию этана. По окончании реакции содержимое автоклава (сырой диэтилалюминийгидрид) оставляют охлаждаться до 60° и отдувают избыточный водород.

б) Затем нагнетают из баллона или с помощью специального компрессора этилен до давления 20—30 *ат* и нагревают при постоянном вращении автоклава до 60°. Так как реакция между диэтилалюминийгидридом и этиленом сильно экзотермична, дальнейшую подачу этилена ведут так, чтобы в реакторе поддерживалась температура 60—65° без применения внешнего подогрева. В конце реакции снова необходим подогрев. После охлаждения и отдувки избыточного этилена выгружают 26,5—27 *кг* (около 33 *л*) триэтилалюминия, имеющего темную окраску, вызванную незначительными примесями металлов. Из полученного продукта отбирают 20 *л* для повторения операции. Ее повторяют многократно, пока не будет получено необходимое количество триэтилалюминия. Полученный от всех операций продукт перегоняют в вакууме (т. кип. 75—80°/2,5 *мм* рт. ст.). Дистиллят содержит известное количество связанных бутильных групп, а именно около 2%, считая на три-*н*-бутилалюминий, и, кроме того, около 2% диэтилалюминийгидрида. Содержание гидрида повышается, если из-за плохого вакуума перегонка производится при более высокой температуре.

Чтобы получить триэтилалюминий, по возможности не содержащий гидрида, дистиллят нагревают в течение 24 час. при постоянном вращении или встряхивании автоклава с этиленом при давлении 10—15 *ат* и 60—65°. Температура не должна превышать 65°, так как в противном случае содержание бутильных групп заметно повышается.

Диэтилалюминийгидрид

а. Реакцию получения диэтилалюминийгидрида начинают так же, как первую стадию при получении триэтилалюминия. Чтобы получить продукт с возможно более высоким содержанием гидрида, рекомендуется загружать алюминия на 20% больше, чем

указано в методике получения триэтилалюминия. Отгоняющийся, наконец, при 10^{-3} *мм* рт. ст. и 49—51° диэтилалюминийгидрид содержит 5—10% триэтилалюминия, содержание которого может быть снижено при тщательной перегонке на хорошо разделяющей колонке. (Об особых наблюдениях Гофмана при перегонке смесей триэтилалюминия и диэтилалюминийгидрида см. стр. 147.)

б.* В железный автоклав емкостью 200 *см*³ загружают в атмосфере азота 67 *г* (0,6 моля) триэтилалюминия, нагнетают водород до давления 185 *ат* и нагревают не выше чем до 145°. Давление снижается в течение 15 час. при встряхивании автоклава от 250 до ~ 190 *ат* при 145°. После охлаждения и отдувки газов (водород и этан) выгружают всего 45 *г* бесцветной жидкости. Она состоит из 80% диэтилалюминийгидрида и 20% непрореагировавшего триэтилалюминия. Путем перегонки при 0,7 *мм* рт. ст. получают в виде предгона триэтилалюминий (т. кип. 55—65°/0,7 *мм* рт. ст.) и 35 *г* диэтилалюминийгидрида (т. кип. 65—75°/0,7 *мм* рт. ст.).

ЛИТЕРАТУРА

1. Ziegler K., Gellert H. G., Zosel K., Lehmkuhl H., Pfohl W., Angew. Chem., **67**, 424 (1955).
2. Ziegler K., Experientia, Suppl., **II**, 274 (1955).
3. Ziegler K., Angew. Chem., **68**, 721, 727 (1956).
4. Ziegler K., Suomen Kemistilehti, **30**, A109 (1957); Chem. Zbl., **1959**, 1733.
5. Ziegler K., Angew. Chem., **64**, 323, 330 (1952).
6. Ziegler K., Brennstoff-Chem., **33** 193 (1952); Chem. Zbl., **1953**, 1745.
7. Ziegler K., Gellert H. G., Martin H., Nagel K., Schneider J., Lieb. Ann. Chem., **589**, 91 (1954).
8. a) Hall F. C., Nash A. W., J. Inst. Petr. Technologists, **23**, 679 (1937); Chem. Zbl., **1938**, I, 3030; b) ibid, **24**, 471 (1938); Chem. Zbl., **1939**, I, 2111.
9. Ruthruff R., F., пат. США 2271956 3/II 1942; C. A., **36**, 3513 (1942).
10. Grosse A. V., Mavity J. M., J. Org. Chem., **5**, 106 (1940).
11. Ziegler K., Brennstoff-Chem., **35**, 321 (1954); Chem. Zbl., **1955**, 11190.
12. Ziegler K., Bull. Soc. chim. France, **1956**, 1.
13. Ziegler K., пат. ФРГ a) 961537 2/II 1954 (Chem. Zbl., **1958**, 2569); b) 1000818 8/V 1954 (Chem. Zbl., **1958**, 9346); c) 1008733 8/V 1954 (Chem. Zbl., **1958**, 8190); d) 1031792 8/V 1954; изобретатели a—d) Ziegler K., Gellert H. G.; e) 1028096 24/III 1956, изобретатель Zosel K., Chem. Zbl., **1958**, 13326; f) 1048276 9/I 1956, изобретатели

* Этот опыт заимствован у Кёстера.

Ziegler K., Zosel K., g) пат. ГДР 14808 9/III 1956 (приоритет ФРГ 1/IV и 25/V 1955), изобретатели Ziegler K., Lehmkuhl H., Pfohl W., Zosel K.; h) бельг. пат. 546432 24/III 1956 (содержание идентично g); i) англ. пат. 770707 1/II 1955; С. А., 52, 1201 (1958).
14. Dow Chem. Co., бельг. пат. 548652 14/VI 1956 (приоритет США 15/VI 1955), изобретатели Kinter M. R., Pfeifer C. R.
15. Koppers Comp. Inc., бельг. пат. 549410—549413 9/VII 1956 (приоритет США 13/VII 1955), изобретатель Dobratz E. H.
16. Goodrich-Gulf. Chem. Inc., бельг. пат. 559404 22/VII 1957 (приоритет США 26/IX 1956), изобретатель Fernald H. B.
17. Redman H. E., (Ethyl Co) пат. США 2787626 (Chem. Zbl., 1958, 2871).
18. Studienges. Kohle, Mülheim-Ruhr, пат. ГДР 16560 5/II 1957; австр. пат. 202566 25/I 1957, идентичного содержания, приоритет ФРГ 25/II и 7/VII 1956, изобретатели Köster R., Lehmkuhl H., Bruno G.
19. Köster R., Angew. Chem., 68, 383 (1956).
20. Schneider R., Chemie Ing. Techn., 27, 257 (1955).

Глава II

ПОЛУЧЕНИЕ АЛЮМИНИЙТРИАЛКИЛОВ И ДИАЛКИЛАЛЮМИНИЙГИДРИДОВ ИЗ ИЗОБУТИЛАЛЮМИНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Циглер К., Мартин Х., Крупп Ф.

Ziegler K., Martin H., Krupp F., Lieb. Ann. Chem., 629, 14, 1960

Описаны различные варианты в принципе уже известного прямого синтеза триалкилалюминия или диалкилалюминийгидрида, согласно которым непосредственно синтезируются только изобутилалюминиевые соединения, а из них посредством обработки олефином (реакция вытеснения) получаются любые другие алюминийтриалкилы:

$$Al(изо\text{-}C_4H_9)_3 + 3C_nH_{2n} \longrightarrow Al(C_nH_{2n+1})_3 + 3\ изо\text{-}C_4H_8.$$

Прямой синтез алюминийтриалкилов не особенно пригоден для работы в небольших масштабах. При наличии изобутилалюминиевых соединений из них очень легко можно получить другие алюминийтриалкилы [1—4].

Основные наблюдения были сделаны уже в 1952 г. Мартином [5], но вначале они не имели практического значения, так как к тому времени еще не был известен простой синтез изобутилалюминиевых соединений. При попытке получения высших алюминийтриалкилов путем присоединения этилена к триизобутилалюминию с образованием в конечном итоге алюминийтриалкилов, содержащих радикалы с одной метильной группой в боковой цепи, оказалось, что при реакции первоначально отщепляется изобутилен и образуется триэтилалюминий. Следовательно, первоначально протекает реакция вытеснения

$$Al(изо\text{-}C_4H_9)_3 + 3C_2H_4 \longrightarrow Al(C_2H_5)_3 + 3\ изо\text{-}C_4H_8,$$

которая, как было доказано позже, идет не только с этиленом, а и с другими олефинами.

Эти результаты, представлявшие, как казалось вначале, только теоретический интерес, получили в 1954 г. практическое применение, когда изобутилалюминиевые соединения стали довольно доступными. Крупп [6] на основе этой реакции разработал удобный метод получения различных алюминийтриалкилов и диалкилалюминийгидридов.

Очень скоро выяснилось, что возможность превращения изобутилалюминиевых соединений — это только частный случай

более общей реакции. Здесь целесообразно рассмотреть важ нейшее, чисто препаративное применение изобутилалюминиевы соединений. Общая проблема реакции замещения с различны точек зрения будет рассмотрена в другом сообщении (см гл. VII).

Для практического проведения реакции необходимо отметит следующее: если температура кипения подаваемого олефин выше, чем изобутилена, то последний можно просто испарят Если олефин кипит при температуре почти равной температу кипения изобутилена ($CH_3CH_2CH=CH_2$) или ниже ее (C_2H $CH_3CH=CH_2$), то последний все же можно удалить, так к этилен и α-олефины обладают большим сродством к соедин ниям, имеющим связь Al—H, чем изобутилен. Для начала реа ции необходима температура выше 100°. С другой стороны, пр работе с α-олефинами типа $RCH=CH_2$ температура реакции должна быть незначительно выше 110°, так как иначе в известной мере будет протекать каталитическая димеризация олефинов. Димеризация истинных гомологов изобутилена, как, например, 2-этилгексена-1 (димер α-бутилена, полученный в присутствии триалкилалюминия), невозможна. И в этом случае нельзя поднимать температуру выше 140°, но уже по другим причинам. С этой точки зрения для получения алюминийтриалкилов имеются различные возможности целесообразного ведения процесса:

1. Изобутилалюминиевые соединения можно кипятить просто с избытком олефина в колбе с обратным холодильником. Изобутилен отгоняется и выделившееся количество его замеряют по ходу реакции. Способ применим для диизобутилена и 2-этилгексена-1, которые имеют достаточно высокую температуру кипения (~120°). Следует иметь в виду, что с олефинами, особенно типа $R'R''C=CH_2$, реакция

Диалкилалюминийгидрид + Олефин → Триалкилалюминий

протекает не полностью, а доходит лишь до состояния равновесия, при котором в реакции имеются в достаточном количестве все реагенты (см. стр. 72). Поэтому становится необходимым применение избытка олефина. Во избежание обратного расщепления алюминийтриалкилов во всех случаях его отгоняют под высоким вакуумом, при низкой температуре (ниже 50°).

2. Процесс ведут так же, но нужную температуру устанавливают посредством добавки «разбавителя», например бензола, толуола или гептана. Температура реакции не должна превышать 110°, например, для *н*-α-октена, а также для всех других олефинов, имеющих т. кип. выше 120°. При применении разбавителя берется незначительный избыток олефина.

3. С высококипящими олефинами следует работать в вакууме.

4. С низкокипящими или очень реакционноспособными олефинами целесообразно проводить отщепление изобутилена и добавку олефина в две стадии, т. е. исходя из диизобутилалюминийгидрида (что можно делать также и в вариантах 1—3 присоединять к нему при 70—80° 1 моль олефина (*а*):

а. $(изо\text{-}C_4H_9)_2AlH + H_2C=CH—R \longrightarrow (изо\text{-}C_4H_9)_2AlCH_2—CH_2R$ *),

б. $(изо\text{-}C_4H_9)_2AlCH_2CH_2R \longrightarrow изо\text{-}C_4H_8 + (изо\text{-}C_4H_9)HAlCH_2CH_2R$,

в. $(изо\text{-}C_4H_9)HAlCH_2CH_2R + H_2C=CH—R \longrightarrow изо\text{-}C_4H_9Al(CH_2CH_2R)_2$,

г. $изо\text{-}C_4H_9Al(CH_2CH_2R)_2 \longrightarrow изо\text{-}C_4H_3 + HAl(CH_2CH_2R)_2$,

д. $HAl(CH_2CH_2R)_2 + H_2C=CH—R \longrightarrow Al(CH_2CH_2R)_3$.

Затем в соответствии с уравнениями реакций от (*б*) до (*д*) попеременно при повышенной температуре (до 150°) проводят реакцию отщепления изобутилена и при низкой — реакцию присоединения нового олефина. Так, например, был получен три-*н*-гексилалюминий, синтез которого по способу 1 невозможен из-за низкой температуры кипения гексена. При реакции со стиролом также были получены положительные результаты (по реакциям (*а*), (*д*)).

5. В новом варианте, по Ларбигу, можно комбинировать (а для реакции с *н*-α-олефинами это очень целесообразно) вариант 1 или 2 с вариантом 4, добавляя олефин настолько медленно, чтобы в каждый данный момент времени выделялось больше изобутилена, чем вводилось олефина, и раствор постоянно содержал бы свободный диалкилалюминийгидрид. В конце реакции понижают температуру до 70—80° и полностью насыщают связь Al—H путем введения недостающего количества олефина.

Благодаря активированию изобутилалюминиевых соединений никелем можно дополнительно ускорить вытеснение изобутилена с помощью других олефинов. Однако этот способ вообще не всегда целесообразен, так как в используемых для вытеснения олефинах может произойти перемещение двойной связи, катализируемое никелем. Так, триизобутилалюминий, содержащий следы ацетилацетоната никеля (никель тотчас же переходит в коллоидальное состояние), при добавке α-додецена быстро отщепляет изобутилен уже при комнатной температуре с само-

* Эти формулы не следует понимать так, что в веществе действительно присутствуют только смешанные алюминийтриалкилы. Здесь могут быть также смеси, образующиеся за счет любого обмена алкильными группами (ср. стр. 94).

разогреванием. Однако невозможно отщепить изобутилен с выходом, превышающим 65% теоретического. Оставшийся додецен содержит двойные связи в середине молекулы *. Этот способ, если его правильно проводить, в некоторых случаях имеет свои преимущества, а именно отсутствует димеризация α-олефинов и, кроме того, вытеснение происходит по сравнению со способами, описанными в вариантах 1—3, при значительно более низкой температуре.

При получении триэтил- и трипропилалюминия из изобутилалюминиевых соединений очень полезно пользоваться следующим приемом. Из продажного триизобутилалюминия можно легко получить триэтил- и трипропилалюминий, для чего в начале реакции следует добавить немного ацетилацетоната никеля и ввести при 50—100° этилен или пропилен. В конце процесса алюминийтриалкил с целью освобождения его от никеля перегоняют под вакуумом.

Далее следует сказать, что описанным способом можно получать также и необходимые диалкилалюминийгидриды. С 1,1-дизамещенными этиленами поступают так, как это описано выше, а в конце реакции отщепляют 1 моль олефина при нагревании в вакууме. Трудности возникают только тогда, когда олефин кипит выше диалкилалюминийгидридов и не полностью удаляется при указанных условиях. При взаимодействии олефинов типа $H_2C=CH-R$ процесс протекает сложнее. Здесь триизобутилалюминий, или лучше диизобутилалюминийгидрид, должен реагировать точно с двумя молями олефина, отчего в конце реакции сильно замедляется удаление изобутилена. При этом диалкилалюминийгидриды получаются не очень чистыми, так как содержат изобутиловые соединения алюминия, однако в отдельных случаях они кристаллизуются и таким образом могут быть очищены. Особенно это было заметно при получении дидодецилалюминийгидрида. В описанном выше способе (вариант 4, реакция *г*) путь получения диалкилалюминийгидрида в основном аналогичен здесь описанному. Кроме того, триалкилалюминий, полученный путем вытеснения из изобутилалюминиевых соединений, можно дополнительно обработать алюминием и водородом или просто водородом с целью получения высокопроцентного диалкилалюминийгидрида.

Несмотря на простоту описанных здесь методов вытеснения для полного овладения ими требуется выработка определенных навыков. При хорошей работе можно добиться превращения олефинов типа $RCH=CH_2$ в RCH_2CH_2Al на 95%, а при особой тщательности — еще большей степени превращения.

---

* На стр. 93 и 111 описаны опыты, близкие к этому, протекающие более благоприятно.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Вариант 1. *Синтез три-2-этилгексилалюминия.* В колбе с обратным холодильником кипятят 700 *г* 2-этилгексена-1 (димера α-бутилена, ср. стр. 173) в смеси с 200 *г* триизобутилалюминия или 142 *г* диизобутилалюминийгидрида. При этом температура кипения повышается от 100 до 130°. Изобутилен, выделяющийся во время реакции, конденсируют и время от времени взвешивают. Как только сконденсируется 168 *г* или соответственно 112 *г* изобутилена, на что требуется от 3 до 5 час., реакционную смесь охлаждают и затем отгоняют избыток 2-этилгексена-1 (при 10 *мм* рт. ст. и максимальной температуре в бане 50°) в охлаждаемый приемник; в конце перегонки создают высокий вакуум. В кубе остается чистый три-(2-этилгексил)-алюминий — 366 *г*. Таким же путем синтезируют три-(2, 4, 4-триметилпентил)-алюминий из диизобутилена, но для проведения реакции берут двойное по сравнению с указанным выше количество олефина.

Синтез диалкилалюминийгидрида. Триалкилалюминий, полученный вышеописанным способом, нагревают под вакуумом на масляной бане до 150°; при этом отгоняется до 112 *г* олефина.

Вариант 2. *Синтез три-(2-фенилпропил)-алюминия.* Смешивают алюминийорганические соединения (их количества указаны в варианте 1) с 500 *г* свежеперегнанного в атмосфере азота α-метилстирола и полученную смесь нагревают на масляной бане. Затем осторожно через присоединенный обратный холодильник добавляют столько перегнанного в атмосфере азота бензола, сколько требуется для того, чтобы измеренная в жидкости температура кипения была бы 110—120°. При энергичном кипячении в течение 10—15 час. изобутилен полностью отгоняется. Сначала отгоняют под вакуумом бензол, затем в высоком вакууме (10^{-3} *мм* рт. ст.) при температуре в бане 50° отгоняют избыточный метилстирол. В кубе остается алюминийорганическое соединение — $Al[CH_2CH(CH_3)C_6H_5]_3$. Выход количественный.

Аналогичные алюминийорганические соединения из всех 1,1-диалкилэтиленов, кипящих выше 120° (особенно димеров α-олефинов, получение которых описано на стр. 173), синтезируют подобным образом.

Вариант 3. В отличие от варианта 1 синтез ведется при пониженном давлении, которое выбирают так, чтобы температура кипения была равна приблизительно 120°. Этот способ пригоден для всех разветвленных α-олефинов с температурой кипения выше 120°, например α-метилстирола, 2-бутилоктена-1, 2-гексилдецена-1 и др. (димеры α-гексена, α-октена и т. п.).

Варианты 2 и 3 дают равноценные результаты. Однако вариант 2 более удобен в исполнении.

Вариант 4. Для получения алюминийтри-*н*-алкилов применяют главным образом вариант 2, устанавливают температуру максимум на 110° и дают расчетное количество α-олефина или небольшой избыток (10—20%). Целесообразно проводить контроль содержания α-олефина методом инфракрасной спектроскопии. Содержащиеся в виде примесей β-олефины обычно индифферентны к реакции. В конце процесса отгоняют в высоком вакууме все летучие компоненты при температуре возможно более низкой (температура масла в бане 100—120°). При этом хорошо зарекомендовала себя так называемая «молекулярная дистилляция». Так, например, применение ее позволило полностью удалить незначительную примесь 2-гексилдецена-1 (димера октена-1) из три-*н*-октилалюминия без ущерба последнему, что при обычных перегонках не удавалось. Три-*н*-октилалюминий оставался в дистилляционном кубе.

Вариант 5. *Синтез три-н-гексилалюминия.* 142 *г* (1 моль) диизобутилалюминийгидрида в смеси со 100 *г* (1,2 моля) *н*-α-гексена нагревают до 60° в течение 10 часов. Избыток гексена отгоняют при слабом вакууме и затем при 10—20 *мм* рт. ст. и 100° отгоняют 1 моль изобутилена в хорошо охлаждаемый приемник. При этом содержимое колбы целесообразно энергично перемешивать магнитной мешалкой (вращающийся магнит расположен снаружи колбы).

Повторяют обе операции и таким образом получают довольно высокопроцентный препарат дигексилалюминийгидрида. Аналогично получают многие другие ди-*н*-алкилалюминийгидриды. Если нужно получить три-*н*-гексилалюминий, то избыток гексена следует отсасывать под вакуумом при максимальной температуре 70—80°. В описываемом опыте кубовый остаток состоит практически из чистого три-*н*-гексилалюминия (280 *г*, выход практически количественный) $C_{18}H_{39}Al$ (282,5). Вычислено: Al 9,56%. Найдено: Al 9,60%.

Иногда незначительные количества изобутильных групп остаются связанными с алюминием. Это доказывается тем, что при гидролизе выделяется изобутан. Для удаления этих групп препарат нагревают в высоком вакууме при 100—110°, с последующей обработкой гексеном-1 также при нагревании. В хороших препаратах содержание гидрида < 1%.

Вариант 6 (Ларбиг). *Синтез три-н-октилалюминия.* 142 *г* диизобутилалюминийгидрида нагревают на масляной бане и добавляют столько свободного от кислорода и высушенного гептана, сколько необходимо для того, чтобы смесь кипела при 120° (в жидкости). Затем добавляют по каплям октен-1 с такой скоростью, чтобы в реакционной смеси содержался свободный гидрид, что контролируют посредством измерения количества отщепляемого изобутилена. Как только весь изобутилен отогнан, добавляют остальное количество октена-1 (3,2 моля), затем охлаждают до 60° и проводят конец реакции так, как описано в варианте 5.

Таким способом получают очень чистый три-*н*-октилалюминий. Он совершенно свободен от продуктов димеризации.

Все без исключения олефины типа $RCH{=}CH_2$ и $RR'C{=}CH_2$, применявшиеся в описанных выше опытах, могли быть превращены в соответствующие им алюминийорганические соединения. Об опытах с диолефинами будет написано ниже. К испытанным веществам, кроме уже названных, относятся винилциклогексен (димер бутадиена, особенно доступный α-олефин), лимонен (димер пентена), β-пинен и камфен. В отдельных случаях, например с камфеном, получают главным образом диалкилалюминийгидрид (см. гл. VII). Неразветвленные олефины с двойной связью в середине цепи вытесняют изобутилен очень медленно. Так, при нагревании в течение 4,0 час. при 120—145° 55,0 *г* (0,328 моля) додецена-6 с 22,0 *г* (0,11 моля) триизобутилалюминия отщепилось 700 *мл* (9,55% теоретического) изобутилена. При параллельном опыте с додеценом-1 уже за 1,5 часа выделилось 78,5% теоретического количества изобутилена.

Напротив, циклооктен пригоден как компонент реакции. Согласно прежним наблюдениям, он является самым реакционноспособным циклоолефином. При реакции получается преимущественно дициклооктилалюминийгидрид. Циклогексилалюминиевые соединения также были получены посредством реакции вытеснения [7].

ЛИТЕРАТУРА

1. Ziegler K., Gellert H. G., Zosel K., Lehmkuhl H., Pfohl W., Angew. Chem., **67**, 424 (1955).
2. Ziegler K., Experientia, Suppl. II, **274** f. (1955).
3. Ziegler K., Angew. Chem., **68**, 721, 725 (1956).
4. Ziegler K., Gellert H. G., пат. ФРГ 1038043 4/VIII, 1954; пат. США 2835689, 20/V 1958; Ziegler K. [C. A. **53**, 1148, 1959].
5. Martin H., Dissertation Techn. Hochschule Aachen, 1952.
6. Krupp F., Dissertation Techn. Hochschule Aachen, 1955.
7. Larbig P. W., Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim — Ruhr, unveröffentlicht.

Глава III

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНОСТИ АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Циглер К., Геллерт Г.

Ziegler K., Gellert H. G., Lieb. Ann. Chem., 629, 20, 1960

Под «активными» алюминийорганическими соединениями понимают алюминийтриалкилы и диалкилалюминийгидриды. Их аналитическое определение наряду с неактивными соединениями типа R_2AlOR (образующимися, например, при окислении) осуществляется путем простого титрования, поскольку только молекула активного соединения может связывать 1 моль аммиака.

Указания о некоторых способах, которые целесообразно применять при анализе алюминийорганических соединений (определение общего содержания алюминия, щелочных металлов в присутствии алюминия, галоидов, продуктов алкоголиза) были даны в одном из предыдущих сообщений [1]. Бониц [2] опубликовал некоторые специальные методы определения алюминийорганических соединений. Однако возникают по крайней мере две аналитические задачи: определение так называемого активного алюминия и определение водорода, непосредственно связанного с алюминием (определение гидрида). Эта и следующая работа Неймана посвящены этим вопросам.

Определение активности алюминийтриалкилов

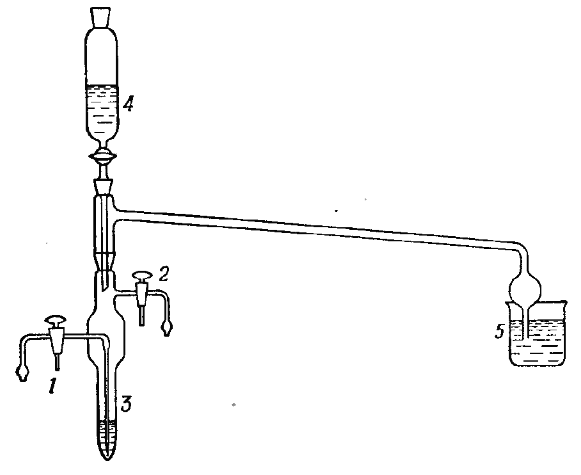
Под «активным алюминием» подразумевается общее количество алюминия, находящегося в форме алюминийтриалкилов и диалкилалюминийгидридов. Многие важные реакции присущи лишь этим соединениям и не свойственны соединениям типа R_2AlX ($X = OR$, SR, NR_2 и т. д., а также галоид). Поэтому факт выделения большого количества газа (этан, пропан, бутан) при гидролизе низших алюминийорганических соединений, в которых присутствует много Al—C-связей, еще не говорит о пригодности соответствующего препарата для многих типичных алюминийорганических синтезов. Опасным является прежде всего медленное

окисление при хранении в недостаточно плотных сосудах, так как переход AlR_3 в R_2AlOR внешне незаметен. Этоксидиэтилалюминий хотя и дает две трети исходного количества этана, но типичная реакционная способность триэтилалюминия у него уже утрачена.

Для решения этой аналитической задачи Бониц [2] разработал изохинолиновый объемный метод. Другой способ заключается в «отдувке» диэтиловым эфиром по Беру и Мюллеру [3]. Для обычной лабораторной практики рекомендуется следующий способ. Алюминийтриалкилы и диалкилалюминийгидриды реагируют с 1 молем аммиака согласно уравнению:

$$AlR_3 + NH_3 \longrightarrow R_2AlNH_2 + HR \quad \text{и} \quad R_2AlH + NH_3 \longrightarrow R_2AlNH_2 + H_2.$$

Продукт присоединения типа $R_3Al \leftarrow NH_3$ теряет при перегруппировке алкан или соответственно водород. При умеренных температурах реакция с аммиаком не идет далее разрыва одной связи Al—C или Al—H. Если предварительно удалить избыток



Аппарат для определения активности алюминийтриалкилов. Масштаб 1 : 10.

аммиака, то количество аммиака, освобождающееся при гидролизе продукта реакции, соответствует содержанию активного алюминия.

Определение целесообразно проводить следующим образом. В сухой, продутый инертным газом реакционный сосуд *3* (см. рисунок; краны *1* и *2* представляют собой хвостовые краны)

отвешивают или отмеряют пипеткой примерно $1{,}0 \cdot 10^{-2}$ — $1{,}7 \cdot 10^{-2}$ моля анализируемого вещества, закрывают его пришлифованной пробкой, присоединяют кран *1* к аммиачному баллону и медленно пропускают через жидкость ток аммиака (осушенного гидроокисью калия на пемзе). Проба разогревается, и при работе с низшими алюминийтриалкилами и диалкилалюминийгидридами выделяется газ. Охлаждение проводят в токе аммиака. Примерно через 20 мин. реакция заканчивается. Об этом судят (при медленном токе аммиака) по появлению свободного аммиака из отвода *2*. После этого удаляют избыток аммиака, нагревая пробу до 60—70°; откачивают аммиак в течение 30 мин. или продувают через кран *1* чистый азот до полного отсутствия аммиака в выходящих газах. Затем собирают прибор так, как показано на рисунке, полностью удаляют из него воздух и медленно добавляют по каплям из капельной воронки *4* и слабом токе азота 10 *мл* смеси спирта и бензола (1 : 1). Образующийся аммиак улавливают в сосуде *5* заранее известным количеством соляной кислоты. В заключение сосуд для разложения нагревают в течение 5 мин. до слабого кипения жидкости. Если в сосуде для разложения образуется плотная масса, то при нагревании медленно добавляют по каплям 5 н. раствор KOH до тех пор, пока раствор вследствие образования алюмината не станет прозрачным. 1 *мл* израсходованного 1 н. раствора HCl соответствует 27 *мг* Al, присутствующего в пробе в виде AlR_3 или $AlHR_2$. Если одновременно было определено общее содержание алюминия [1], то можно вычислить процент активного алюминия.

При газоволюметрическом определении активных алюминийорганических соединений на каждый объем газа, полученного при гидролизе действительно активной части алюминийорганического соединения, получается два объема газа, полученных за счет неактивных второй и третьей валентностей алюминия. Активность алюминийорганического соединения характеризует как раз избыток сверх двух объемов газа на каждый атом алюминия. К тому же газоволюметрический метод непригоден для анализа высших алюминийалкилов.

Если наряду с активными алюминиевыми соединениями присутствует также R_2Al—галоид, то способ непригоден, поскольку галогениды также связывают аммиак. В этих условиях можно, по-видимому, видоизменить способ так, чтобы в одной пробе сперва определить содержание галоида и затем во второй пробе превратить галогенид в R_2AlOR' путем добавки эквивалентного количества сухого алкоголята щелочного металла. Может быть, целесообразно применять алкоголят в виде углеводородной суспензии с известным содержанием, приготовленной в шаровой мельнице, в атмосфере защитного газа. В обработанной таким

образом пробе определяют содержание активного алюминия, как описано выше. На практике это не проводилось, так как потребность в таком способе не возникала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ziegler K., Gellert H. G., Martin H., Nagel K., Schneider J., Lieb. Ann. Chem., 589, 91, 112—114 (1954).
2. Bonitz E., Chem. Ber., 88, 742, 747 (1955).
3. Bähr G., Müller G. E., Chem. Ber., 88, 251, 262 (1955); ibid., 88, 1765—1770 (1955).

Глава IV

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИАЛКИЛАЛЮМИНИЙГИДРИДОВ

Нейман В.

Neumann W., Lieb. Ann. Chem., **629**, 23, 1960

Разработано два способа определения количества связей алюминий—водород в алюминийорганических соединениях: газоволюметрический для обычных лабораторных и производственных анализов и спектрофотометрический, обладающий большой точностью и чувствительностью.

ГАЗОВОЛЮМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Если в диалкилалюминийгидридах $HAlR_2$ с атомом алюминия связаны только высшие алкильные остатки, то при гидролизе наряду с жидкими углеводородами образуется только водород и газоволюметрическое определение при использовании небольшого аппарата, предложенного Циглером и его сотрудниками [1], не представляет никаких трудностей. Если же наряду с водородом образуются газообразные углеводороды с числом атомов углерода более одного, то можно (также по Циглеру [1]) измерить остаток газа после глубокого охлаждения жидким воздухом. Удается также селективно выделить только водород, применяя описанный ниже способ, который также применим и в случае присутствия метильных групп.

Алюминийтриалкилы реагируют со вторичными аминами с выделением углеводорода, например этана:

$$(C_2H_5)_3\,Al + HNR_2 \longrightarrow (C_2H_5)_2\,Al{-}NR_2 + C_2H_6 \qquad (1)$$

Аналогично из диалкилалюминийгидридов образуется водород

$$R_2AlH + HNR_2 \longrightarrow R_2Al{-}NR_2 + H_2. \qquad (2)$$

Экзотермическая реакция (1), при которой в качестве промежуточного продукта быстро образуется молекулярное соединение $R_3Al \leftarrow NHR_2$, протекает медленнее, чем реакция (2), при которой сначала также образуется очень неустойчивый комплекс $R_2(H)Al \leftarrow NHR_2$. Следовало проверить, можно ли найти усло-

вия, при которых протекает только реакция (2) и не идет реакция (1), т. е. можно ли разработать способ определения диалкилалюминийгидридов $HAlR_2$, при котором присутствие в смеси низших алюминийтриалкилов не мешало бы. Образующийся газ состоял бы только из водорода, и количество его соответствовало бы содержанию $HAlR_2$ в пробе.

Показано, что этим требованиям удовлетворяет реакция с N-метиланилином, если ее проводить при комнатной температуре или ниже комнатной. Разумеется, для проведения этой реакции требуется хорошее охлаждение, так как повышение температуры за счет теплоты реакции (1) достигает 50° и приводит к искажению результатов. Аналогично ведут себя другие вторичные амины, которые, как и метиланилин, могут быть применены в качестве реагентов. Однако метиланилин дешев, легко очищается и удобен в обращении, так что в применении других аминов нет необходимости.

Соединения типов AlR_2OR и AlR_2X (X = галоид) менее реакционноспособны, чем AlR_3, и их присутствие в пробе не мешает анализу. $RAl(OR)_2$ и $RAlX_2$, которые еще менее реакционноспособны, не могут присутствовать одновременно с AlR_3 и $HAlR_2$. Все это очень важно, так как на практике часто приходится анализировать пробы, содержащие эти примеси.

Точность каждого отдельного определения колеблется в пределах ±5%. Она вполне достаточна для большинства случаев при исследованиях и производственном контроле. Если содержание $HAlR_2$ в пробе менее 2% и точность определения недостаточна, рекомендуется применять описанный ниже спектрофотометрический способ.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ В ВИДИМОЙ ЧАСТИ СПЕКТРА

Спектрофотометрическим определением связей Al—H в инфракрасной области спектра занимались Гофман и Шомбург [2]. Этот способ для серийных анализов требует довольно сложной аппаратуры и большой затраты времени и дает только чисто качественную характеристику, когда содержание $HAlR_2$ в пробе ниже 2%. Именно с этой областью чаще всего приходится сталкиваться.

Точному спектрофотометрическому определению связей Al—H способствует интенсивное окрашивание, которое появляется при взаимодействии диалкилалюминийгидридов с 2 молями различных азометинов. Эти окрашенные продукты были открыты Боницем [3]. Позже они были обстоятельно изучены автором, которому удалось объяснить их строение. Его исследования до настоящего времени опубликованы только в виде краткого со-

общения [4]. Необходимо заметить, что азометины, легко присоединяясь к диалкилалюминийгидридам, образуют бесцветные диалкилалюминийамиды (3), которые, присоединяя вторую молекулу азометина, образуют вполне определенное молекулярное соединение (4); последнее в зависимости от характера азометина более или менее сильно окрашено:

$$R_2AlH + R{-}CH{=}N{-}R \longrightarrow R{-}CH_2{-}N(AlR_2){-}R \quad (3)$$

$$\begin{matrix} R{-}CH_2{-}N(AlR_2){-}R & & R{-}CH_2{-}N(AlR_2){-}R \\ + & \longrightarrow & \uparrow \\ R{-}CH{=}N{-}R & & R{-}CH{=}N{-}R \end{matrix} \quad (4)$$

Азометиновый компонент может быть как линейным соединением (например, бензальанилин), так и циклическим (например, изохинолин) [5].

Алюминийтриалкилы дают молекулярные соединения (5) в отношении 1 : 1 согласно уравнению:

$$AlR_3 + R{-}CH{=}N{-}R \longrightarrow R_3Al \leftarrow N(R){=}CH{-}R. \quad (5)$$

Соединение (5) имеет спектр поглощения в более коротковолновой области, чем аналогичный описанный выше продукт (4). Соединения типа $AlR_2(OR)$ не способны образовывать подобные аддукты. Они не дают окраски и не мешают определению диалкилалюминийгидридов. У окрашенных соединений, образующихся согласно уравнению (4), способности диссоциировать в разбавленных растворах до сих пор не удалось обнаружить. Отсюда следует, что при аналитическом определении диалкилалюминийгидридов стехиометрическое количество азометина (2 моля) дает максимальную интенсивность окраски. Естественно, что избыток при этом не мешает.

В качестве реагента вначале применялся изохинолин, который с соединением $HAlR_2$ дает глубокое красное окрашивание и имеет перед другими циклическими азометинами то преимущество, что кристаллизуется при комнатной температуре и имеется в продаже в особо чистом виде. Лучшая длина волны для измерения — 460 $m\mu$, $\lg\varepsilon = 2{,}39$. Значение $\lg\varepsilon = 1{,}7$, данное Боницем [3], не подтвердилось. Образующиеся из алюминийтриалкилов по уравнению (5) молекулярные соединения при этой длине волны не поглощают света. Значение $\lg\varepsilon$ одинаково для всех исследованных диалкилалюминийгидридов, о чем еще будет сказано ниже. Однако при практическом применении изохинолинового способа обнаруживаются некоторые его недостатки. Сырые продукты, полученные в автоклавах или в производственных условиях в больших реакторах, могут иметь темную окраску из-за наличия следов коллоидальных металлов. Результатом этого является заметная экстинкция при 460 $m\mu$, что требует введения поправки. Кроме того, изохинолиновое производ-

ное не имеет выраженного максимума в спектре. При 460 $m\mu$ кривая экстинкции имеет слегка наклонный участок, сменяющийся в области коротких волн крутым подъемом (рис. 1). Кроме того, изохинолин обладает неприятным запахом. Существенное улучшение дает применение в качестве красящего реагента бензальанилина. Он дает широкую полосу поглощения с максимумом при 450 $m\mu$, $\lg\varepsilon = 2{,}54$ (рис. 1). Для измерения пригодна также длина волны 500 $m\mu$, $\lg\varepsilon = 2{,}31$, и это имеет то преимущество, что собственная окраска технических растворов (см. выше) вообще мешает несильно.

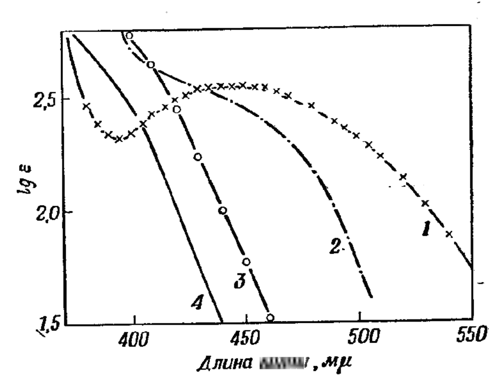


Рис. 1. Спектры поглощения.

1 и *3* — $HAlR_2$ и AlR_3 с бензальанилиновым реагентом; *2* и *4* — $HAlR_2$ и AlR_3 с изохинолиновым реагентом.

Окраска с бензальанилином подчиняется закону Ламберта — Беера, как следует из данных, приведенных на рис. 2. Относящиеся сюда приведенные в табл. 1 экспериментальные данные позволяют определить погрешность отдельных измерений. Мето-

Таблица 1

Числовые значения к рис. 2

Точность спектрофотометрического определения $HAlR_2$ на примере $HAl(изо\text{-}C_4H_9)_2$

Номер опыта	Навеска, *мг*	Найдено, *мг*	Относительная ошибка, %
1	34,8	34,0	—2,2
2	58,0	57,8	—0,3
3	70,0	71,4	+2,0
4	101,5	100,2	—1,2
5	125,8	124,2	—1,3
6	141,0	142,5	+1,2
7	155,7	149,4	—4,1
8	216,7	219,6	+1,4
9	231,0	231,2	+0,1
10	283,5	281,9	—0,8
11	300,5	306,3	+1,9

дика, описанная в экспериментальной части, дает относительную ошибку в пределах ±2%. Результаты получаются значительно заниженными, если в мерную колбу проникают следы влаги или воздуха. Этим может быть объяснено отклонение —4,1% в опыте № 7 (табл. 1). Как следует из уравнения (4), окрашенное молекулярное соединение еще содержит связи Al—C и, следовательно, является металлалкилом, чувствительным к влаге и воздуху. Как только обе связи Al—C конечного продукта разрываются, например за счет гидролиза, молекулярное соединение разрушается и окраска исчезает.

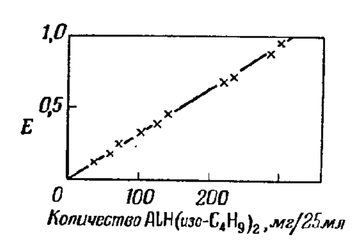


Рис. 2. Применимость закона Ламберта—Беера. Абсцисса: количества AlH (*изо*-C_4H_9)$_2$/25 *мл* реагента; реагент: бензальанилин; $d = 0{,}05$ *см*, $\lambda = 500$ *мμ*. Точки на кривой соответствуют точным значениям отдельных измерений, приведенных в табл. 1.

При самом спектрофотометрическом определении и при всех подготовительных работах необходимо тщательно исключать доступ воздуха и влаги. Разработанные в связи с этим средства предосторожности, которые необходимо соблюдать, описаны в экспериментальной части.

Известная трудность возникает при установлении молярной экстинкции окрашенного молекулярного соединения и выяснении, одинаковую ли молярную экстинкцию дают различные диалкилалюминийгидриды с бензальанилином. Было необходимо установить точное соответствие между измеренной экстинкцией и процентным содержанием $HAlR_2$ в пробе. Так как в большинстве случаев иметь чистые препараты диалкилалюминийгидридов было невозможно, приходилось прибегать к испытанному способу осторожного гидролиза или лучше алкоголиза параллельной пробы анализируемого вещества по Циглеру [1] с последующим определением содержания водорода в выделяющемся газе. Надежным и чувствительным вспомогательным средством является масс-спектрометрия. Необходимо также убедиться в том, не образуются ли при гидролизе ненасыщенные углеводороды. Они могут получаться только при местных перегревах из имеющихся алюминийтриалкилов, причем возникают новые группы >Al—H. Исследования были сосредоточены прежде всего на двух наиболее важных для практики соединениях: диэтилалюминийгидриде и диизобутилалюминийгидриде. В обоих случаях удалось получить препараты, содержание которых составляет 99,5%. Подробности об этом можно найти в экспериментальной части. Два ряда очень тщательно проведенных

спектральных измерений показали, что коэффициенты молярной экстинкции при 500 мμ практически одинаковы: $\lg \varepsilon_{500} = 2{,}31$.

На основании этих результатов стало ясно, что значение $\lg \varepsilon_{500}$, равное 2,31, является вообще характерным для окрашенных в красный цвет соединений, обладающих связями диалкилалюминийгидридов >Al—H, независимо от природы присутствующего алкильного радикала по крайней мере в определенных, не слишком узких пределах. Чтобы в этом убедиться, было испытано достаточно большое число соединений типа $HAlR_2$ с различными R, а также были определены на основании результатов тщательного анализа газообразных продуктов гидролиза, с одной стороны, содержание связей >Al—H и, с другой, — исходя из этого содержания, значения $\lg \varepsilon_{500}$.

Таблица 2

lg ε для различных диалкилалюминийгидридов при длине волны 500 мμ (реагент бензальанилин)

Радикал	Количество водорода % от теории	Расчетное количество >AlH, ммоль/г	ε_{500}	$\lg \varepsilon_{500}$
Этил	99,5	11,62	205	2,313
Пропил	39,7	3,48	206	2,314
н-Бутил	98,2	6,90	207	2,316
Изобутил	99,5	7,03	206	2,315
н-Гексил	92,5	4,66	205	2,312
Циклогексил	68,5	3,53	206	2,314
н-Октил	92,0	3,62	205	2,312
Изооктил [a]	97,0	3,81	204	2,310
н-Децил	81,7	2,63	204	2,310
н-Додецил	89,4	2,44	204	2,310

[a] 2, 4, 4-Триметилпентил.

В табл. 2 представлены результаты этого исследования, причем во второй графе в качестве критерия чистоты применяемых препаратов указано, какой процент от ожидаемого составляет количество водорода, образующегося при гидролизе. На основании этого в графе 3 дано расчетное содержание >Al—H в препарате. Для простоты оно выражено в миллимолях >Al—H на 1 *г* навески. В графе 4 приведены значения ε_{500}, вычисленные из этих данных и из экспериментально определенных при 500 мμ (для известной навески) экстинкций (пересчитанных на толщину

слоя $d = 1$ *см* и концентрацию $c = 1$ моль Al—H/*л*. В колонке 5 приведены соответствующие значения lg ε.

Как следует из данных, приведенных в табл. 2, для всех исследованных диалкилалюминийгидридов $\lg \varepsilon_{500} = 2{,}31$, если пренебречь очень незначительными отклонениями, обусловленными неточностями эксперимента. Поэтому спектрофотометрическое определение может иметь применение для определения содержания связей >Al—H в смесях различных диалкилалюминийгидридов. Условия принципиально такие же, как и при применении изохинолинового реагента, как это показывают аналогичные, не слишком многочисленные опыты. Все исследованные соединения $HAlR_2$ в этом случае показывают при 460 *мμ* одинаковое значение lg ε = 2,39.

Описанный здесь спектрофотометрический способ определения диалкилалюминийгидрида применяется в течение нескольких лет в лабораторной практике и оправдывает себя также в промышленности. Он служит, например, для определения чистоты исходных и конечных продуктов в различных реакциях, а также для текущего контроля процесса непрерывного получения алюминийтриалкилов по двустадийному способу (см. гл. I) (содержание гидрида в первой стадии и отсутствие его во второй). Далее возникла необходимость в применении этого способа при исследовании различных равновесий, в которых участвует $HAlR_2$ [6], а также кинетики реакции взаимодействия $HAlR_2$ с α-олефинами [6, 7] или алкинами $HC \equiv C—R$ [8]. Для решения этих вопросов требовалось точное определение $HAlR_2$ при содержании его в пробе около 0,1%, что оказалось возможным с удовлетворительными результатами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ГАЗОВОЛЮМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Реактивы. Метиланилин, высушенный над KOH, перегоняют в атмосфере чистого азота или аргона и хранят над натрием в атмосфере защитного газа. Предгон отбрасывается, так как он содержит следы влаги.

Аппаратура. Используют сосуд Церевитинова для разложения, имеющий Y-образную форму: длина одного колена около 10 *см*, другого — около 5 *см*, диаметр в свету 1,5 *см*. К шейке присоединен кран для ввода защитного газа при заполнении. Узкая трубка со шлифом, пропущенная через плотнопригнанную резиновую пробку, присоединена через короткий шланг к газовой бюретке (100 или 200 *мл*, заполнение — насыщенный раствор поваренной соли). Для охлаждения служит небольшой сосуд Дьюара, заполненный толуолом.

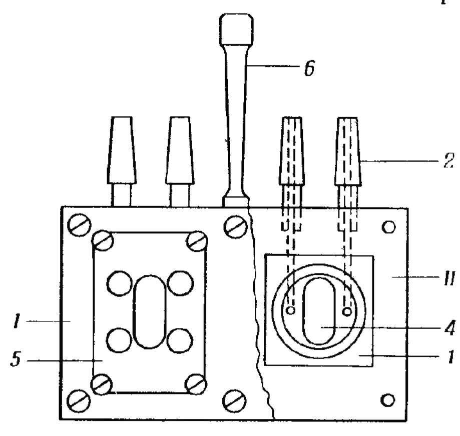
Проведение анализа. В более длинное колено Y-образного сосуда (подогреваемого и заполненного защитным газом) вносят пипеткой пробу для анализа, величину которой выбирают в зависимости от ожидаемого количества газа. Если знать содержание гидрида в единице объема недостаточно, то берут навеску. Если анализируемое вещество при охлаждении затвердевает или становится вязким, его немного разбавляют сухим толуолом. В короткое колено помещают избыток метиланилина, например 2,0 *мл* на 0,43 *г* $HAl(C_2H_5)_2$ (мол. вес. 86). Затем в токе азота подключают газовую бюретку и устанавливают уровень в ней при помощи двухходового крана на определенную черту шкалы, примерно на 5 *мл*. После установления температуры замечают окончательный уровень в бюретке и погружают длинное колено Y-образного сосуда в сосуд Дьюара, охлажденный от —20 до —40°, и затем медленно при встряхивании, добавляя из короткого колена реагент, проводят реакцию с умеренной скоростью. Затем удаляют охлаждение, встряхивают смесь еще несколько раз и доводят до комнатной температуры. Выделение газа прекращается (в случае необходимости еще сильно встряхивают), и после выравнивания температуры производят новый отсчет уровня бюретки. 22,4 *см*^{3} H_2 при нормальных условиях соответствуют 1 ммолю >Al—H.

Источники ошибок. Заниженный результат получают при попадании в аппаратуру при ее сборке влаги или воздуха. Завышенный результат обусловлен недостаточным охлаждением, что приводит к слишком бурной реакции, при которой наряду с водородом образуются углеводороды. То же самое наблюдается при слишком сильном охлаждении. Реакция вначале не идет, а затем начинается неожиданно и бурно.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Измерительные ячейки. Проточные ячейки с толщиной слоя 0,01 и 0,05 *см* изготовлены из стали V4A (рис. 3). Стеклянные детали представляли собой так называемые кольцевые кюветы, каждая из которых была снабжена двумя отверстиями. Для слоев толщиной 0,1 и 0,2 *см* с малым содержанием $HAlR_2$ (от 0,05 до 1%) применялись квадратные ячейки с плотно посаженными крышками, снабженными желобками; каждая крышка имела по два отверстия и была приклеена аральдитовой смолой. В отверстия были вставлены 5-*мм* ниппеля на нормальных шлифах; в одно отверстие вставляли небольшую трубочку (канюлю), которая доходила до дна ячейки. Благодаря этому достигалось хорошее заполнение ячеек. Все дополнительные детали были изготовлены из стали V4A. Правильное положение ячейки в фотометре обеспечивалось простым держателем. Во всех ячейках от-

верстия [redacted] шлифах были настолько узкими (0,5 *мм*), что во время измерения могли оставаться открытыми. Взаимодействие исследуемого раствора с воздухом могло протекать лишь со скоростью диффузии, а конвекция благодаря узкому отверстию затруднялась. Во всяком случае, экстинкция окрашенного раствора оставалась неизменной по крайней мере 20, а часто даже 45 мин., что в данном случае вполне достаточно. При работе с незначительной толщиной слоя преследовалась цель поддерживать возможно более высокую концентрацию анализируемого вещества, ограничивая тем самым возможность ошибки. Кроме того, благодаря этому экономился ценный растворитель, требующий тщательной предварительной обработки.



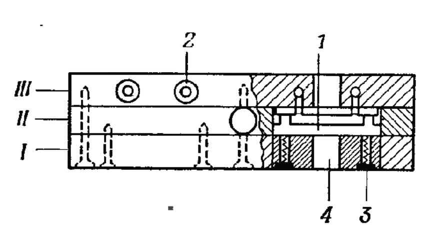


Рис. 3. Проточная измерительная ячейка (масштаб 1 : 1,92).

1 — кольцевые ячейки из стекла или кварца с двумя отверстиями; *2* — нормальный шлиф [redacted] *мм* из стали V4A. Отверстие 0,5 *мм*; *3* — штифты с упорами для при-[redacted] кольцевых ячеек; *4* — отверстие для [redacted] лучей; *5* — крышка для кольцевых ячеек; *6* — рукоятка. *I*, *II*, *III* — пластинки из стали V4A, привинченные к держателю ячеек.

Возможность применения ячеек, естественно, не ограничивается описанными здесь измерениями без доступа воздуха. Более того, они пригодны для любых измерений спектра поглощения [redacted] протекающих жидкостях [redacted] видимом и ультрафиолетовом участках спектра (в последнем случае стеклянные части должны быть заменены кварцевыми). Так как этот тип конструкции исключает какие бы то ни было уплотнительные прокладки, исследуемая жидкость находится [redacted] соприкосновении только со сталью V4A, стеклом или кварцем.

Растворитель. Для растворения пригоден бензол, а также толуол и ксилол. Алифатические углеводороды легко образуют осадки при высокой концентрации вещества [redacted] пробе. Растворитель хранят [redacted] специальной аппаратуре [9] над сплавом натрия с калием или комплексом $Al(C_4H_9)_3 \cdot KF$ [redacted] атмосфере аргона.

Реактив. В мерной колбе на 250 *мл* с высокоприпаянным боковым отводным краном [redacted] атмосфере чистого азота или лучше аргона растворяют [redacted] бензоле 125 *г* чистого сухого бензальанилина (приготовленного по данным Пиля [10]), добавляют 5 *мл* триалкилалюминия (например, трипропилалюминия), не содержащего гидрида, к которому для разрушения возможной примеси гидрида добавляют несколько капель метанола и после охлаждения доводят до метки бензолом. Приготовленный таким образом реактив — сухой, что способствует в ходе анализа высушиванию мерной колбы. Раствор должен быть светло-желтым. Если он оранжевый или красный, значит применяемый триалкилалюминий содержит гидрид. На опыте установлено, что реактив дает постоянные результаты, если он выдержан после изготовления [redacted] течение 3 час. и остается пригодным [redacted] течение нескольких недель, если хранится без доступа воздуха, влаги [redacted] действия прямого солнечного света.

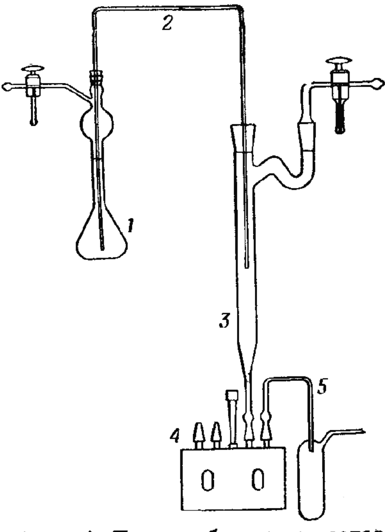


Рис. 4. Приспособление для заполнения проточных ячеек без доступа воздуха (пояснения [redacted] тексте).

Подготовка пробы для анализа. 5,0 *мл* реактива [redacted] атмосфере защитного газа при помощи так называемого азотного шлюза [1] вносят пипеткой в мерную колбу емкостью 25 *мл* (см. рис. 4, *1*), верхний шарик которой позволяет перемешивать содержимое, не смачивая пробки. Затем наполняют бензолом так, чтобы оставалось место для анализируемого вещества, и взвешивают с точностью до 1 *мг*. Затем снова в атмосфере защитного газа вносят пипеткой жидкое анализируемое вещество, взвешивают и доводят бензолом до метки. Если высокая точность не требуется и удельный вес анализируемого вещества известен или если нужно определить только нормальность >Al—H, то достаточно только отмерять пипеткой. Навеска не должна содержать более 10 *мг-ат* активного, органически связанного алюминия, а при высоком содержании гидрида не более 6 *мг-ат*. Дальнейшее ограничение величины навески определяется экстинкцией (см. ниже). После хорошего перемешивания окрашенный раствор го-

тов для измерения. Если требуется провести в одном опыте анализ ряда проб, то можно приготовленные мерные колбы часами хранить в сухом сосуде Дьюара с твердой углекислотой.

Спектрофотометрическое определение. При помощи небольшого сифона *2* (рис. 4) в прибор для заполнения переносят около $^1/_3$ содержимого мерной колбы и хорошо промывают им присоединенную проточную кювету. Толщина слоя 0,01; 0,05; 0,1 или 0,2 *см*. Только после повторной промывки заполняют кювету окончательно, отсоединяют ее и измеряют экстинкцию при 500 *м*μ, сравнивая ее с экстинкцией чистого бензола. Было установлено, что реактив при 500 *м*μ не обладает собственной экстинкцией. Однако через несколько недель экстинкция все же появляется и тогда проводят измерения, сравнивая с измерениями раствора реактива, разбавленного так же, как и первая проба. Это необходимо также тогда, когда измерение производят при большой толщине слоя — около 0,2 *см*. Окраска подчиняется закону Ламберта—Беера до $\varepsilon = 1{,}0$, что вообще должно быть верхней границей спектрофотометрического определения. $\lg \varepsilon$ при 500 *м*μ для всех исследованных до сего времени диалкилалюминийгидридов одинаков (2,31). Это значит, что навеска 77,0 *мг* чистого диизобутилалюминийгидрида, растворенная в 25 *мл* при $d = 0{,}05$ *см*, дает экстинкцию 0,224. Отклонения отдельных измерений от теории колеблются в пределах ±2%. Для измерения необходимо применять спектрофотометр с монохроматором, так как обычные светофильтры для 460 и даже 480 *м*μ не полностью защищают от желтого окрашивания, обусловленного наличием алюминийтриалкилов.

Приготовление чистых диалкилалюминийгидридов для установления молярных коэффициентов экстинкции

а) *Диэтилалюминийгидрид.* Сравнивалось около 10 чистых препаратов, полученных различными способами. Спектрофотометрическим определением было обнаружено различие в содержании >Al—H до 12%. Лучший препарат весом около 5 *кг* был еще раз тщательно фракционирован при 10^{-3} *мм* рт. ст. Однако отдельные фракции имели величины экстинкций, отличные от той, которая была установлена для фракции, дающей при гидролизе точно рассчитанное количество водорода, что было подтверждено масс-спектроскопическим анализом образующихся газов. Это чистое вещество при хранении в двухгорлой колбе со шлифами изменялось. Так, спустя 3 недели после его получения за счет открывания колбы для отбора проб содержание >Al—H снизилось до 97%, несмотря на то, что работа велась очень тщательно и всегда в атмосфере сухого аргона, который вследствие своей большой плотности как защитный газ считается лучше, чем чистый азот.

б) *Диизобутилалюминийгидрид.* Как и в предыдущем случае, было испытано около 10 препаратов. Очень высокой степени чистоты была фракция, полученная вакуум-дистилляцией 10 *кг* продукта в пленочном испарителе. Дальнейшее фракционирование не дало повышения экстинкции; содержание водорода, определенное снова масс-спектроскопическим способом, достигало 100% теоретического.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ziegler K., Gellert H. G., Martin H., Nagel K., Schneider J., Lieb. Ann. Chem., 589, 91, 113, 114 (1954).
2. Hoffmann E. G., Schomburg G., Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem., 61, 1101, 1110 (1957).
3. Bonitz E., Chem. Ber., 88, 742, 745 (1955).
4. Neumann W. P., Angew. Chem., 69, 730 (1957).
5. Neumann W. P., Lieb. Ann. Chem., 618, 90 (1958).
6. Steudel O. W., Dissertation Techn. Hochschule Aachen, 1957.
7. Reinert K., Dissertation Techn. Hochschule Aachen, 1958.
8. Müller H., Dissertation Techn. Hochschule Aachen, 1956.
9. Schupp R. L., Mecke R., Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem., 52, 54 (1948).
10. Pyl G., Ber. dtsch. chem. Ges., 60, 287 (1927).

Глава V

НОВЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ АЛЮМИНИЙТРИАЛКИЛОВ [1, 2]

Циглер К., Кёстер Р., Лемкуль Г., Рейнерт К.

Ziegler K., Köster R., Lehmkuhl H., Reinert K.,
Lieb. Ann. Chem., **629**, 33, 1960

Алюминийтриалкилы образуют со многими галогенидами и цианидами щелочных металлов (и, по-видимому, вообще с псевдогалогенидами) комплексные соединения с координационно-четырехвалентным алюминием типа $M[AlR_3X]$ (M = щелочной металл, X = галоид, циан). Их устойчивость повышается с увеличением ионного радиуса щелочного металла, а с увеличением ионного радиуса галоида, а также размера алкильного радикала, связанного с алюминием, уменьшается. Комплексообразование для лития ограничивается гидридом лития (который аналогичен галогенидам). Триметилалюминий и триэтилалюминий образуют комплексы с фторидами и цианидами от натрия до цезия. Для хлоридов оно ограничивается K, Rb и Cs, а для бромидов — Rb и Cs. Иодиды щелочных металлов комплексов не дают, но они образуются с тетраалкиламмонийиодидами. Соотношения стабильностей галоидных комплексов позволяют, исходя из определенных приемлемых гипотез, сопоставить их с энергиями решеток галогенидов щелочных металлов. Кроме комплексов 1 : 1, существуют комплексы 1 : 2, $MX \cdot 2AlR_3$ (X = H, F, Cl CN). Прочность связи молекул триалкилалюминия в этих комплексах неодинакова. Все эти соединения являются электролитами, причем комплексы 1 : 1 фторидов щелочных металлов имеют электропроводность, составляющую примерно 0,01 электропроводности комплексов 1 : 2, а также других комплексов галогенидов щелочных металлов. Обнаружены комплексные соединения $NaF \cdot Al(C_nH_{2n+1})_3$ и $NaF \cdot 2Al(C_nH_{2n+1})_3$, в которых $n = 4$, а начиная с $n = 6$, они, вероятно, нестабильны. Дальше в гомологическом ряду комплексы образует фтористый калий. Аналогичные закономерности существуют и для комплексов галогенидов щелочных металлов с диалкилалюминийгалогенидами. $M[AlR_2Cl_2]$ существуют, если M = K, но не M = Na. Комплексообразование возможно также с карбонатами и солями карбоновых кислот. Однако эти комплексы нестойки и быстро изменяются вследствие внутримолекулярных перегруппировок.

ОТКРЫТИЕ НОВЫХ КОМПЛЕКСОВ

В одном из сообщений [3] был описан «криолитный способ» приготовления алюминийтриалкилов. Согласно этому способу, можно, например, обработать диэтилалюминийхлорид 2 молями фтористого натрия и при нагревании разделить реакционную смесь на триэтилалюминий и смесь криолита с поваренной солью. При точно эквивалентных количествах реагентов для полного превращения требуется более длительное время. По известным

принципам ожидалось сокращение длительности процесса при добавке определенного избытка фтористого натрия. Но это привело к сильному снижению выхода триэтилалюминия. При исследовании этого явления был обнаружен очень стойкий, не расщепляющийся при нагревании комплекс $Na[Al(C_2H_5)_3F]$. Он легко получается длительным нагреванием триэтилалюминия и фтористого натрия, взятых в количественном соотношении при 100—120°. Нагревают до тех пор, пока твердый фтористый натрий не растворится. При охлаждении до 65° плав застывает. Соль может быть очищена путем экстракции и кристаллизации. После очистки она плавится при 72—74°.

Случайно было сделано другое новое наблюдение относительно диэтилалюминийхлорида. Известно, что это вещество не образует комплекса с поваренной солью, на чем основывается его выделение из сесквихлорида ($C_2H_5AlCl_2$ образует с поваренной солью $Na[Al(C_2H_5)Cl_3]$). Напротив, с хлористым калием в этом случае комплексообразование имеет место. Новое соединение $K[Al(C_2H_5)_2Cl_2]$ термически менее устойчиво, чем уже известное $Na[Al(C_2H_5)Cl_3]$. Триэтилалюминий, содержащий диэтилалюминийхлорид как примесь, можно полностью очистить при помощи хлористого калия совершенно так же, как диэтилалюминийхлорид можно отделить от этилалюминийдихлорида при действии хлористого натрия. Особой необходимости в этом нет, так как любой остаток галоида лучше удалять из триэтилалюминия с помощью натрия.

Очень интересно, наконец, поведение триэтилалюминия в отношении хлористого калия. Эта соль переходит в раствор при нагревании с избытком триэтилалюминия, причем образуются два слоя. Верхний представляет собой триэтилалюминий, а нижний имеет при 100° состав $KCl \cdot 1{,}5Al(C_2H_5)_3$, из которого при охлаждении ниже 40° выделяются кристаллы, очевидно, соединения $KCl \cdot Al(C_2H_5)_3$. Во всяком случае, это соединение не очень стабильно. При его нагревании с одновременной отгонкой триэтилалюминия оно расщепляется на компоненты. Если путем осторожной отгонки триэтилалюминия в нижней фазе установить точное соотношение $KCl : Al(C_2H_5)_3 = 1 : 1$, то при нагревании в раствор переходит известное количество хлористого калия и жидкость при 80° имеет состав $KCl \cdot 1{,}22Al(C_2H_5)_3$ [4]. Это типично для комплексов с низкой стабильностью. Избыток триэтилалюминия должен противодействовать распаду

$$[Al(C_2H_5)_3Cl]^- \rightleftarrows Al(C_2H_5)_3 + Cl^-.$$

С другой стороны, концентрация Cl^- столь велика, что превышает величину произведения растворимости хлористого калия.

По-видимому, алюминийорганические соединения могут давать комплексы с галогенидами щелочных металлов более многочисленные, чем было известно до сих пор. Это указывает на наличие известных закономерностей, определяющих стабильность комплексов.

Исследованиями было доказано разнообразие возможных типов комплексов и установлено, что, кроме уже известных типов комплексов состава $MX \cdot AlR_3$ или $M[AlR_3X]$, существуют еще соединения с двумя молекулами триалкилалюминия — $MX \cdot 2AlR_3$. Этот новый тип комплексов открыт при исследовании электролиза фторидных комплексов, о чем кратко уже сообщалось [5]. Для гидридов [10] и цианидов щелочных металлов, а также для тетраалкиламмонийгалогенидов позже были найдены подобные соединения 1 : 2.

Еще раньше авторы статьи предполагали существование веществ типа криолита, где количество фтористого натрия превышало 1 моль. Однако, как потом выяснилось, в литературе уже были описаны отдельные чисто неорганические комплексы 1 : 2, как $KBr \cdot 2AlBr_3$ [6].

ДОКАЗАТЕЛЬСТВО СУЩЕСТВОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ ТИПА $MF \cdot 2AlR_3$

Обстоятельными исследованиями было установлено, что комплексы типа $MF \cdot 2AlR_3$ действительно существуют. Проще всего это доказывается для системы $KF/Al(C_2H_5)_3$. Соединение 1 : 1, полученное из компонентов этой системы, плавится приблизительно при 60°. Если к плаву постепенно добавлять возрастающие количества триэтилалюминия, то температура плавления повышается и достигает 121° при содержании $66^2/_3$ мол.% триэтилалюминия. С большим количеством триэтилалюминия плав негомогенный. В системе $NaF/Al(C_2H_5)_3$ отношения обратные: соединение 1 : 1 имеет т. пл. 74°, а чистое соединение 1 : 2 более низкую — приблизительно 35° (обычно при комнатной температуре это жидкость). Из описанных ниже примеров наличие определенного соединения 1 : 2 становится совершенно очевидным.

1. Если в 2 молях триэтилалюминия растворить при 120° фтористый натрий в количестве меньше 1 моля, то образуется два жидких при комнатной температуре слоя, из которых нижний имеет точный состав $NaF \cdot 2Al(C_2H_5)_3$ (найдено: Al 19,6%; вычислено: Al 20,0%). Если затем прибавить еще фтористый натрий и снова нагреть до 120°, то при молекулярном соотношении $NaF : Al(C_2H_5)_3 = 1 : 2$ получается однородный продукт, жидкий при комнатной температуре. Если продукт реакции переохладить до —60° и затем для повышения скорости кристаллизации нагреть снова до 0°, то он полностью застывает в виде кристаллов. Кристаллы эти плавятся при температуре 20—30°. Точно так же можно вызвать кристаллизацию жидкого продукта при температуре немного ниже 20°, внеся в него затравку кристаллов, полученных при переохлаждении. Если бы обе жидкие фазы, образующиеся при реакции триэтилалюминия с недостаточным количеством фтористого натрия, представляли собой несмешивающиеся насыщенные растворы триэтилалюминия в $Na[Al(C_2H_5)_3F]$, с одной стороны, и $Na[Al(C_2H_5)_3F]$ в триэтилалюминии, с другой стороны, то это было бы удивительным совпадением, так как нижняя фаза имела бы точный состав $NaF \cdot 2Al(C_2H_5)_3$. В таком случае половину присутствующего триалкилалюминия можно было бы экстрагировать из жидкой фазы при промывке холодным пентаном, так как триэтилалюминий очень хорошо растворим, а комплексное соединение $Na[Al(C_2H_5)_3F]$ очень мало растворимо в пентане. Однако это не так. При многократной промывке пентаном количество алюминийорганических соединений, переходящих в раствор, быстро снижается и после нескольких промывок равными объемами пентана становится постоянным и равным приблизительно 1,5% общего количества присутствующего алюминия, что, по-видимому, соответствует растворимости комплексного соединения. Завышенное вначале значение может быть объяснено присутствием примеси незначительного количества продукта окисления $C_2H_5OAl(C_2H_5)_2$, который не дает комплексного соединения с фтористым натрием и извлекается пентаном.

2. Если к плаву $Na[Al(C_2H_5)_3F]$ добавлять триэтилалюминий, то можно обнаружить резкий подъем удельной электропроводности (от $2 \cdot 10^{-4}$ до $2 \cdot 10^{-2}$ *ом*$^{-1}$ · *см*$^{-1}$ при 63°). Явление повышения в 100 раз удельной электропроводности при добавке 1 моля неэлектролита (триэтилалюминия) к 1 молю $Na[Al(C_2H_5)_3F]$ позволяет предположить, что при добавке триэтилалюминия к комплексному соединению типа 1 : 1 наблюдается не просто растворение, а образование второго комплексного соединения с более высокой проводимостью. Дальнейшее действие триэтилалюминия не может быть установлено, так как фаза состава $NaF \cdot 2Al(C_2H_5)_3$ в триэтилалюминии нерастворима.

3. В некоторых случаях были сняты рентгенограммы по Дебаю — Шереру для комплексов обоих типов. Эти рентгенограммы отличаются как друг от друга, так и от диаграмм соответствующих фторидов щелочных металлов.

После открытия новых комплексов триэтилалюминия были обнаружены аналогичные соединения также у триметилалюминия. Они отличаются (соединения 1 : 1 и 1 : 2) очень высокими температурами плавления. Многие высшие гомологи триэтилалюминия имеют такие же свойства. Комплексы типа 1 : 2, очевидно,

могут быть получены также с двумя различными алюминийтриалкилами в молекуле, например с 1 молем триэтилалюминия и 1 молем триметилалюминия. Наконец, диалкилалюминийгидриды также могут участвовать в комплексообразовании с фторидами щелочных металлов. Здесь эти комплексы рассматриваться не будут.

УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСОВ, ОБРАЗУЕМЫХ АЛЮМИНИЙТРИАЛКИЛАМИ С ГАЛОГЕНИДАМИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ, И ЕЕ ЗАВИСИМОСТЬ ОТ ПРИРОДЫ ПОСЛЕДНИХ

Устойчивость комплексных соединений различна. От соединений 1 : 2 при нагревании в вакууме отщепляется 1 моль триалкилалюминия. Это имеет известное практическое значение (см. стр. 51 и 224). Расщепление $NaF \cdot 2Al(C_2H_5)_3$ (120—130° и 1 *мм* рт. ст.) протекает легче, чем расщепление $KF \cdot 2Al(C_2H_5)_3$ (160—180° и 10^{-3} *мм* рт. ст.). При более жестких условиях возможно разложение комплексов 1 : 1 с фтористым натрием, однако при этом температура близка к температуре более глубокого разложения.

Характерные различия в устойчивости проявляются при обработке построенных по типу солей комплексов другими комплексообразователями (донорами электронов), как, например, эфирами или третичными аминами. Комплексы типа 1 : 1, образуемые триэтилалюминием с 1 молем фторида калия, рубидия или цезия, устойчивы по отношению к диэтиловому эфиру и триметиламину; комплекс с 1 молем фтористого натрия стоек к диэтиловому эфиру, но триметиламин расщепляет его на фтористый натрий и комплекс $(C_2H_5)_3Al \leftarrow N(CH_3)_3$. Комплекс $KF \cdot Al(CH_3)_3$ не разлагается триметиламином. Из комплексов 1 : 2 ни один не является стойким к триметиламину, за исключением $NaF \cdot 2Al(C_2H_5)_3$, который (ср. поведение комплекса 1 : 1) полностью расщепляется с образованием фтористого натрия и 2 молей $(CH_3)_3N \rightarrow Al(C_2H_5)_3$. Все остальные комплексы 1 : 2 образуют комплекс 1 : 1 и 1 моль $(CH_3)_3N \rightarrow AlR_3$. Эфиром $NaF \cdot 2Al(C_2H_5)_3$ расщепляется на $NaF \cdot Al(C_2H_5)_3$ и эфират триэтилалюминия; все остальные комплексы 1 : 2 (с KF, RbF, CsF) устойчивы к эфиру. Устойчив также $NaF \cdot 2Al(CH_3)_3$.

Устойчивость комплекса возрастает с повышением радиуса иона щелочного металла и с уменьшением величины алкильного остатка. В связи с этим представляют интерес систематические исследования комплексных соединений высших алюминийалкилов.

Применяя описанные выше приемы, можно легко получить не содержащие эфира алюминийтриалкилы из их эфиратов; так,

например, обрабатывая некоторое количество эфирата триэтилалюминия фтористым калием, получают соединение 1 : 2 $KF \cdot 2Al(C_2H_5)_3$ + эфир, после чего отщепляют от него 1 моль триалкилалюминия при нагревании в вакууме. Остающееся при этом соединение 1 : 1 снова обрабатывают эфиратом и повторяют операцию до тех пор, пока весь эфират не будет превращен в триалкилалюминий. При этом теряется триалкилалюминий в количестве, эквивалентном взятому фтористому калию. Эту потерю ценой многократного повторения цикла реакции можно сделать совсем незначительной.

Сравнение устойчивости комплексов фторидов щелочных металлов с устойчивостью вышеописанного комплекса $KCl \cdot Al(C_2H_5)_3$ показывает, что, очевидно, с увеличением радиуса галоидного иона комплексы становятся менее стабильными. В соответствии с этим бромистый и иодистый калий не образуют комплексов с триэтилалюминием, бромистые рубидий и цезий образуют, а иодистый цезий нет. Бромиды рубидия и цезия образуют с избытком триэтилалюминия два слоя, из которых нижний содержит комплекс 1 : 1. Очевидно, комплексы 1 : 2 здесь не существуют. Для того чтобы иодид был способен к образованию комплексов с триэтилалюминием, требуется еще более значительное увеличение одновалентного катиона (одновременно со снижением энергии решетки соли, см. ниже). Иодистый тетраэтиламмоний связывается с триэтилалюминием, причем существуют комплексы 1 : 1 и 1 : 2. Комплекс 1 : 2 образует подобно $NaF \cdot 2Al(C_2H_5)_3$ несмешивающуюся с триэтилалюминием жидкую фазу. Оба комплекса расщепляются эфиром. Уже Хайн и Полинг (см. работу [7], стр. 364) наблюдали образование слоев, но они приписывали образующемуся веществу с 2 молями четвертичной соли обратный состав. Может быть, эти авторы ошибались? Если катионы и анионы расположить по возрастающим ионным объемам (табл. 1) и отметить определенные поля плюсами или минусами в зависимости от того, наблюдается ли комплексообразование с триэтилалюминием или нет, то граница между плюсовыми и минусовыми полями проходит по диагонали таблицы. Если для сопоставления добавить еще ион H^+, то он дает плюсовое поле также и для литиевого соединения.

В эту таблицу можно ввести также и комплексы щелочных цианидов. Несомненно, цианид-ион должен стоять слева от хлор-иона, так как комплекс триэтилалюминия с цианистым натрием существует, а комплекс с хлористым натрием не известен. Об этом будет сказано ниже.

Наблюдаемые явления могут быть следующим образом объяснены и систематизированы. Предположим, что при комплексообразовании галогениды щелочных металлов полностью рас-

Таблица 1

Устойчивость комплексов 1 : 1 триэтилалюминия с галогенидами одновалентных катионов

	Устойчивость комплексов с галогенидами				
	H^-	F^-	Cl^-	Br^-	J^-
Li^+	+	—	—	—	—
Na^+	+	+	—	—	—
K^+	+ [a]	+	+	—	—
Rb^+	+ [a]	+	+	+	—
Cs^+	+ [a]	+	+	+	—
$(C_2H_5)_4N^+$	+ [a]	+ [a]	+	+	+

[a] Экспериментально не проверялось; очевидно, здесь должен быть +.
Обозначения: + комплекс может существовать; — комплекс не может существовать.

щепляются на отдельные ионы. На это затрачивается энергия решетки U_{AX} (A = щелочной металл, X = галоид). Алюминийтриалкилы (за немногим исключением) ассоциированы до димеров. Энергия их расщепления (измеренная для $[Al(CH_3)_3]_2$ [8]) порядка ~ 10 *ккал* на $^1/_2$ $(AlR_3)_2$. Таким образом, в сумме затрачивается энергия ($U_{AX} + 10$) *ккал*.

После этого ионы галогенидов щелочных металлов соединяются с алюминийтриалкилами в комплексы. При этом получается суммарная энергия Q_1. Главная часть Q_1 приходится на присоединение отрицательного галоидного иона к алюминийтриалкилу

$$\begin{matrix} R \\ R:\ddot{\underset{..}{Al}} \\ R \end{matrix} + X^- = \left[\begin{matrix} R \\ R:\ddot{\underset{..}{Al}}:X \\ R \end{matrix}\right]^- + Q_1.$$

Последующая, вероятно, несколько меньшая затрата энергии Q_2 происходит при взаимодействии между ионами щелочных металлов и комплексными анионами, а также за счет некоторых других незначительных эффектов, которые в расчет не принимаются. При этом надо иметь в виду, что комплексные соли при их образовании в высококонцентрированных расплавах не полностью диссоциированы. Для фторидов 1 : 1 с их незначительной электропроводностью это ясно. Но это верно и для обычных комплексов, что становится очевидным из-за их очень высоких температурных коэффициентов электропроводности (ср. стр. 64). Обе величины энергий Q_1 и Q_2 зависят от природы триалкилалюминия, в особенности от величины заместителей R (см. стр. 54), однако если рассматриваются только комплексы триэтилалюминия, то это влияние следует принимать постоянным.

Если обозначить суммарную энергию $Q_1 + Q_2$, расходуемую при комплексообразовании Q_{AX}, то для стабильных комплексов $(U_{AX} + 10) < Q_{AX}$. Комплексы не образуются, если $(U_{AX} + 10) > Q_{AX}$, а при $(U_{AX} + 10) \approx Q_{AX}$ образуются термически нестойкие, легко расщепляемые эфиром комплексы.

К комплексам такого типа относится $KCl \cdot Al(C_2H_5)_3$. Его суммарную энергию можно сразу же вычислить с точностью до нескольких калорий:

$$Q_{KCl} \approx U_{KCl} + 10 \approx 170 + 10 \approx 180 \text{ ккал.}$$

В табл. 2 приведены значения энергий решеток при 291° К от LiF до CsJ.

Таблица 2

Энергия решетки U_{AX} галогенидов щелочных металлов AX при 291° К

	Энергия решетки, *ккал*			
	F	Cl	Br	J
Li	247	203	191	178
Na	218	185	178	165
K	195	170	163	154
Rb	185	163	157	149
Cs	177	155	151	144

Отсюда вытекает, как уже было выше упомянуто, возможность создания не содержащей противоречий систематики. Если допустить, что затрата энергии Q_{AX} для различных галогенидов обратно пропорциональна радиусу иона галогена, то комплексы триэтилалюминия с галогенидами щелочных металлов можно привести к одной системе, не противоречащей приведенным выше рассуждениям.

$$r_F = 1{,}33\ \text{Å}, \quad r_{Cl} = 1{,}81\ \text{Å}, \quad r_{Br} = 1{,}96\ \text{Å}, \quad r_J = 2{,}19\ \text{Å}$$

или

$$Q_{AF} : Q_{ACl} : Q_{ABr} : Q_{AJ} = 1{,}36 : 1{,}0 : 0{,}92 : 0{,}83.$$

Полученное выше значение $Q_{KCl} \approx 180$ *ккал* в первом приближении приемлемо для всех хлоридов; для фторидов, бромидов и иодидов значения соответственно равны: $Q_{AF} \sim 244$, $Q_{ABr} \sim 165$ и $Q_{AJ} \sim 149$ *ккал*. При таком допущении влияние различных катионов щелочных металлов вообще не проявляется. Можно сказать, что оно и не может быть очень большим,

что видно из данных табл. 3, в которой правильно суммированы все наблюдения. Приведенные данные не требуют поправок на влияние катионов.

Таблица 3

Энергия комплексообразования триэтилалюминия с галогенидами щелочных металлов

Металл	Энергия комплексообразования, *ккал*			
	F	Cl	Br	J
Li	—13	—33	—36	—39
Na	+16	—15	—23	—26
K	+39	0	— 8	—15
Rb	+49	+7	— 2	—10
Cs	+57	+15	+ 4	— 5

В этой таблице приведены значения (в *ккал*) разностей $Q_{AX} - (U_{AX} + 10)$, причем, как обычно, энергетический эффект экзотермического процесса считается положительным, а эндотермического — отрицательным. За исключением бромистого рубидия, у которого энергия образования близка к 1, все известные комплексы имеют либо положительную энергию образования, либо отрицательную. Это исключение отпадает, если принять, что разность $Q_{KCl} - (U_{KCl} + 10)$ равна не нулю, а положительна и равна хотя бы + 3 *ккал*.

Если бы в этой таблице нужно было поместить ион CN^-, то его следовало бы расположить слева от иона Cl^-, так как его радиус (1,82 Å) практически равен радиусу иона Cl^- (1,81 Å). Должен ли ион CN^- занять место между Cl^- и F^- или даже левее F^-, скажут только исследования стабильностей комплексов с щелочными цианидами, которые пока еще не проведены.

СТАБИЛЬНОСТЬ КОМПЛЕКСОВ С ГАЛОГЕНИДАМИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПРИРОДЫ И ВЕЛИЧИНЫ АЛКИЛА, СВЯЗАННОГО С АЛЮМИНИЕМ

Различное поведение комплексов $NaF \cdot 2Al(CH_3)_3$ и $NaF \cdot 2Al(C_2H_5)_3$ по отношению к диэтиловому эфиру (стойкий или нестойкий) указывает на то, что стабильность новых комплексных соединений, очевидно, зависит также от объема алюминийорганического аниона. Возможность этой зависимости вытекает из вышеприведенных теоретических предпосылок. Поэтому

требовалось систематическое изучение свойств высших алюминийтриалкилов, чтобы ответить на простой вопрос: образуют ли они определенные комплексы или не образуют?

Обнаружить комплексы двух низших алюминийтриалкилов было легко, так как от исходных веществ эти новые соединения отличаются рядом характерных свойств. По самопроизвольной кристаллизации или же по образованию второй жидкой фазы они могут быть признаны особыми новыми веществами. При переходе к высшим алюминийтриалкилам такая возможность исчезает. Комплексные соединения часто не кристаллизуются, они почти всегда растворимы в алюминийтриалкилах и поэтому двух жидких фаз не образуется. Несмотря на это, о комплексообразовании можно уверенно судить по тому, что галогениды щелочных металлов растворяются в молярных соотношениях, не превышающих соотношения 1 : 1. Если установлено, что хлористый калий в триэтилалюминии подчиняется этому условию, а бромистый калий нерастворим даже в виде следов, то это явление не следует объяснять тем, что хлорид как таковой специфически растворим, а бромид нерастворим. Необходимо допустить в первом случае образование нового вещества, поскольку бромиды щелочных металлов в органических растворителях более растворимы, чем хлориды щелочных металлов. Еще более убедительно то, что такой галогенид щелочного металла, как хлористый рубидий, в одном из двух алюминийтриалкилов, алкильные группы которых по числу атомов С близки между собой, а именно в три-*н*-бутилалюминии, растворяется до молярного соотношения 1 : 1, а во втором — три-*н*-гексилалюминии — совсем нерастворим. В первом случае комплекс стабилен, во втором — комплекс неустойчив.

Во многих случаях труднее проверить, насколько устойчивы комплексы 1 : 2. Известны отдельные случаи, когда соединение 1 : 1 в присутствии избытка триалкилалюминия выделяется как несмешивающаяся новая фаза с определенным составом. Этот случай имеет место для RbBr и $CsBr + Al(C_2H_5)_3$, тем самым отрицается возможность существования соединения 1 : 2. При полной растворимости комплекса в триалкилалюминии обнаружить комплекс 1 : 2 непосредственным наблюдением очень трудно. Однако почти всегда можно с достаточной уверенностью решить этот вопрос при помощи измерений электропроводности. Это относится особенно к комплексам фторидов щелочных металлов с высшими алюминийтриалкилами. Для NaCN и KCN соответствующие опыты еще не проведены.

Как уже было упомянуто, $NaF \cdot 2Al(C_2H_5)_3$ проводит электрический ток почти в 100 раз лучше, чем $NaF \cdot Al(C_2H_5)_3$. Хотя абсолютная величина электропроводности комплексов высших алюминийтриалкилов ниже, при исследовании зависимости ее от

состава получаются кривые с отчетливым максимумом при соотношении галогенида и триалкилалюминия = 1 : 2. Максимальное значение может быть в несколько раз больше исходного. Дальнейшая добавка триалкилалюминия выше этого соотношения действует как разбавление индифферентным растворителем.

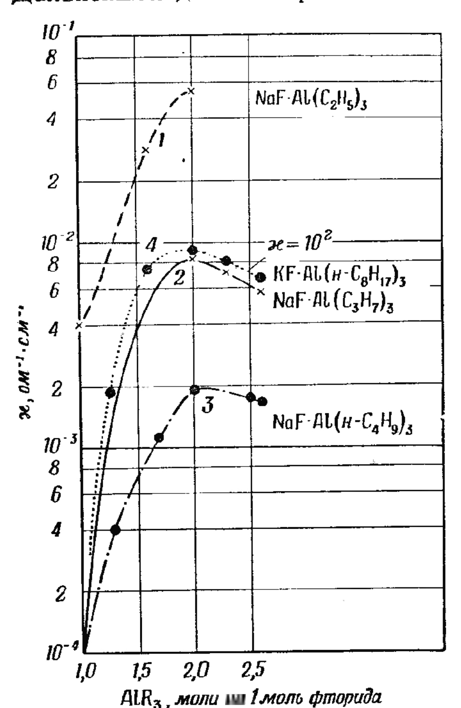


Рис. 1. Изменение электропроводности комплексов фторидов щелочных металлов с некоторыми алюминийтриалкилами при молярном соотношении AlR_3/соль > 1 при 100°.

С помощью этих показателей (максимальная растворимость и электропроводность) можно отчетливо обнаружить существование комплексов 1 : 1 и 1 : 2 фтористого натрия с алюминийтриалкилами вплоть до три-*н*-бутилалюминия. На рис. 1 приведены данные (кривые *1*—*3*) для комплексов от триэтилалюминия до три-*н*-бутилалюминия.

Электропроводность падает по мере роста алкильного радикала. Доля ионов в расплаве все больше и больше уменьшается за счет неполярных углеводородных остатков.

У три-*н*-гексилалюминия (и, может быть, у не исследованного до сих пор три-*н*-пентилалюминия) комплексообразование с фтористым натрием внезапно прекращается. Фторид полностью нерастворим в высших алюминийтриалкилах. С цианистым натрием и калием соответствующие опыты еще не проводились.

Для более сильного по сравнению с фтористым натрием комплексообразователя, фтористого калия, могут быть обнаружены комплексы 1 : 1 и 1 : 2 вплоть до три-*н*-октилалюминия (а также для три-2-этилгексилалюминия). Позже была установлена величина алкильного радикала как граница стабильности комплексов. На рис. 1 нанесена также кривая электропроводности (*4*) для *н*-октильного соединения (KF!). Электропроводность почти

точно на 2 порядка ниже электропроводности $Na[Al(C_3H_7)_3F]$, однако характер обеих кривых поразительно одинаков.

Можно считать, что в переходной области при устойчивом соединении 1 : 1 соединения 1 : 2 не существует. Возможно, что это наблюдается у соединений фтористого калия с высшими алюминийтриалкилами. Исследован этот случай для комплексов с хлористым цезием.

Хлористый цезий легко растворяется при нагревании до 100—120° в 1 моле триалкилалюминия (от триэтилалюминия до три-*н*-октилалюминия). При охлаждении некоторые комплексы 1 : 1 типа $CsCl \cdot AlR_3$ кристаллизуются.

R	C_2H_5	C_3H_7	*н*-C_4H_9	*н*-C_6H_{13}	*н*-C_8H_{17}
Т. пл., °С	72—73	30	82	Жидкость	Вязкая жидкость

Образование комплексов 1 : 2 CsCl с триэтилалюминием точно так же, как и с фтористым натрием, подтверждается образованием второй жидкой фазы приблизительного состава $CsCl \cdot 2Al(C_2H_5)_3$, появляющейся при обработке комплекса 1 : 1 избытком триэтилалюминия. В данном случае существует только один критерий — измерение электропроводности. Насколько отчетливо оно позволяет обнаружить наличие и отсутствие образования соединения 1 : 2, видно из сравнения кривых *1* и *2*, с одной стороны, и сравнения с ними кривой *3*, с другой стороны (рис. 2). Кривая *1* относится к триэтилалюминию, для которого образование соединения 1 : 2 наглядно обнаруживается по разделению слоев. Совершенно аналогична кривая *2* для трипропилалюминия. Наконец, кривая *3* относится к три-*н*-бутилалюминию. Здесь максимум отсутствует. Дальнейшая добавка триалкилалюминия сверх соотношения 1 : 1 тотчас же приводит к падению электропроводности. Подобным образом ведут себя системы с высшими алюминий-*н*-алкилами, а также комплекс $CsBr \cdot Al(н\text{-}C_4H_9)_3$ (кривая *5*).

Интересно, что триизобутилалюминий $Al[CH_2CH(CH_3)_2]_3$ по своим свойствам приближается к трипропилалюминию, а не к три-*н*-бутилалюминию (кривая *4*). Здесь комплекс 1 : 2 также устойчив. Это является первым доказательством зависимости комплексообразования от природы радикала, которая расширяет понятие зависимости комплексообразования от величины молекулы триалкилалюминия. В данном случае это связано с тем, что триизобутилалюминий практически мономерен и энергия ассоциации его очень мала. Благодаря этому отпадает необходимость прибавления энергии расщепления (10 *ккал*) к энергии решетки щелочного галогенида, введенной при рассмотрении энергетической характеристики комплексов. В сочетании с более слабым комплексообразователем RbCl соединение 1 : 2 для триизобутилалюминия отсутствует (кривая *6*).

На рис. 2 показана также кривая электропроводности для системы $NaF/Al(н\text{-}C_3H_7)_3$ (кривая 7). Характерно, что максимумы кривых для комплексов с CsCl и NaF по высоте почти совпадают, хотя CsCl — соединение 1 : 1 имеет значительно большую электропроводность, чем комплекс 1 : 1 с NaF. Здесь проявляется особенность комплексов 1 : 1 с фторидами щелочных металлов, которые имеют достаточно выраженный гомеополярный характер.

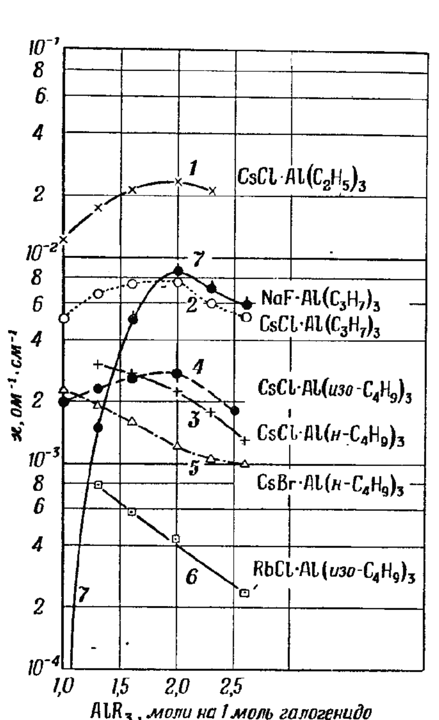


Рис. 2. Изменение электропроводности комплексов хлористого цезия с некоторыми алюминийтриалкилами при молярном отношении $AlR_3/CsCl > 1$ при 100°.

В соответствии с особым (более гомеополярным) характером комплексов фторидов щелочных металлов типа 1 : 1 находится тот факт, что в определенных условиях наблюдается отгонка этих веществ. Если, например, избыток триэтилалюминия удалить кипячением от комплекса 1 : 2 или триэтилалюминий отщеплять от комплекса 1 : 2 при нагревании, то в дистилляте собирается несколько капель тяжелого комплекса 1 : 2. Очевидно, комплекс как таковой не перегоняется. Скорее в газовой фазе наряду с триэтилалюминием может также присутствовать $Na[Al(C_2H_5)_3F]$. При охлаждении снова образуется комплекс 1 : 2. Способность этих комплексов к перегонке напоминает подобные явления у алюмотетраэтиллития.

В табл. 4 дан обзор систематических опытов с фторидами, хлоридами и бромидами щелочных металлов. Галогениды лития и иодиды щелочных металлов опущены, так как они вообще не дают комплексов. Существование комплексов типа 1 : 2 отмечено + +.

Из данных таблицы следует, что по отношению к алюминийтриалкилам хлористый рубидий является более сильным комплексообразователем, чем бромистый цезий.

Таблица 4

Возможность образования комплексов алюминийтриалкилов AlR_3 с галогенидами щелочных металлов в зависимости от величины и строения алкильного радикала

	Возможность образования комплексов с различными галогенидами											
	фториды				хлориды				бромиды			
	Na	K	Rb	Cs	Na	K	Rb	Cs	Na	K	Rb	Cs
C_2H_5	+ +	+ +	+ +	+ +	−	+	+	+ +	−	−	+	+
C_3H_7	+ +	+ +	+ +	+ +	−	−	+	+ +	−	−	−	+
$изо$-C_4H_9	+ +	+ +	+ +	+ +	−	−	+	+ +	−	−	−	+
$н$-C_6H_{13}	−	+ +	+ +	+ +	−	−	−	+	−	−	−	−
$изо$-C_6H_{17} а)	−	+ +	+ +	+ +	−	−	−	+	−	−	−	−
$н$-C_3H_{17}	−	+ +	+ +	+ +	−	−	−	+	−	−	−	−
$н$-C_4H_9	+ +	+ +	+ +	+ +	−	−	+	+	−	−	−	+

а) $изо$-C_8H_{17} — $CH_2 \cdot CH \cdot (C_2H_5) \cdot C_4H_9$.
Обозначения: см. табл. 1.

В ходе настоящих исследований было получено и подробно охарактеризовано большое количество других кристаллических комплексных соединений этого типа. Они описаны в экспериментальной части.

Комплексообразование с алюминийтриалкилами наблюдается не только у рассмотренных здесь галогенидов, гидридов и цианидов, но и у многих других солей, однако эти комплексы часто нестабильны. Ниже приведено несколько примеров.

Роданиды щелочных металлов растворяются, например, в триэтилалюминии с образованием второго слоя. Однако при этом (часто самопроизвольно) в особенности при легком нагревании протекает энергичная реакция (с выделением газа), приводящая к глубокому изменению исходных реагентов. По наблюдениям Боница, азиды щелочных металлов также образуют с алюминийтриалкилами комплексные соединения, которые, повидимому, должны быть более стойкими, чем комплексы роданидов щелочных металлов.

Соли карбоновых кислот, такие, как ацетаты щелочных металлов и бензоаты, а равно и карбонаты щелочных металлов растворяются в триэтилалюминии. Уже при умеренном нагревании продукт присоединения стабилизируется за счет внутримолекулярной перегруппировки, протекающей без выделения газа. При этом, очевидно, имеет место С-алкилирование, поскольку после реакции в продуктах гидролиза обнаруживается недостаток этана. Очевидно, первая стадия реакции протекает по

следующей схеме:

$$Na[(C_2H_5)_3Al—O—CO—CH_3] \longrightarrow (C_2H_5)_2Al—O—\underset{\displaystyle ONa}{\overset{\displaystyle C_2H_5}{C}}—CH_3$$

и этот «алкоголят» присоединяется ко второй молекуле триэтилалюминия

$$Na\left[(C_2H_5)_3Al—O—\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle C_2H_5}{C}}—O—Al(C_2H_5)_2\right]$$

Это соответствует наблюдаемому уменьшению количества этильных групп, связанных с алюминием.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальное получение новых комплексных соединений настолько просто, что проведение опыта ясно из общей части. Поэтому ниже приводятся лишь немногие дополнительные указания.

Получение комплексов

Получение комплексов осуществляется, как правило, просто путем совместного нагревания компонентов примерно до 120° при перемешивании. Об образовании комплексов можно судить по внешним признакам, например по образованию слоев. Надо следить за тем, чтобы вся смесь была жидкой. Для высокоплавких веществ (например, комплексов фторидов щелочных металлов с триметилалюминием) вместо нагревания галогенид щелочного металла размалывают в шаровой мельнице в среде индифферентного разбавителя (например, гексана) с алюминийтриалкилом до полного исчезновения алюминийорганического соединения в растворе [9]. Окисленная часть ($ROAlR_2$) не образует комплексов и остается в растворе.

Галогениды тщательно высушивают в сушильном шкафу при 200° или в муфельной печи при 400—500°. Перед их применением воздух, адсорбированный на поверхности соли, удаляют путем многократного откачивания и последующего заполнения колбы азотом или аргоном. При получении больших количеств фторидных комплексов типа 1 : 2 и применении для этого обычных продажных фторидов появляется потемнение с выделением небольшого количества темного осадка. Если расходовать более 2 молей алюминийтриалкила (особенно триэтилалюминия), то при этом образуется два слоя и черный осадок собирается на поверхности раздела слоев, а расплавленное комплексное соединение остается прозрачным. При применении чистых фторидов этого не наблюдается.

В ароматических углеводородах комплексные соединения более или менее хорошо растворимы. В пентане, гексане и других неароматических углеводородах они растворяются плохо. Для очистки комплексов можно использовать также олефины, которые как растворители часто проявляют такие же свойства, как ароматические углеводороды. Возможный избыток алюминийтриалкила и продукты окисления удаляют промыванием жидкой фазы или экстракцией сырого расплава пентаном или гексаном (в аппарате Сокслета) при тщательном предохранении от доступа воздуха. Остаток растворителя удаляют при умеренном нагревании в вакууме. Однако таким способом, как правило, нельзя получить препараты с достаточно высокой точкой плавления. Если их экстрагировать в аппарате Сокслета кипящим бензолом, обычно в течение нескольких часов, то в большинстве случаев (в особенности при концентрировании экстракта) комплексы кристаллизуются и поэтому в чистом состоянии они могут быть получены только с помощью специальных приборов для выделения чувствительных к воздуху (большей частью самовоспламеняющихся) твердых веществ.

Устойчивость комплексов

а) Для определения устойчивости комплексов их нагревают в вакууме и проверяют, отгоняется ли свободный триалкилалюминий и при какой температуре.

б) Для определения поведения комплексов в отношении доноров электронов комплекс смешивают с соответствующим реагентом (эфир, третичный амин) и нагревают в вакууме. При нагревании с устойчивым комплексом в охлаждаемый приемник переходит реагент и отгоняются летучие эфираты, аминаты и т. д. алюминийтриалкилов. По изменению веса и весу дистиллята легко судить о том, происходит полное расщепление (до щелочного галогенида) или половинное (соединение 1 : 2 переходит в соединение 1 : 1) или комплекс стойкий и не расщепляется.

Ниже дается обзор полученных новых веществ (табл. 5).

Обнаружение комплекса $LiH \cdot 2Al(C_2H_5)$. 30,8 *г* (0,27 моля) триэтилалюминия нагревают (без доступа воздуха) на масляной бане при частом встряхивании с 3 *г* (0,38 моля) гидрида лития (в виде кусочков) в течение 18 час. при 130°. После нагревания получается густая мутная жидкость с остатком непрореагировавшего гидрида. Жидкость, осторожно слитая с осадка, дает при алкоголизе газ, содержащий 3,63 моля C_2H_6 на

Комплексы алюминийтриалкилов с галогенидами щелочных металлов и с четвертичными аммониевыми солями

	Т. пл., °С	Совпадающие анализы	Способ получения	Расщепление
Комплексы с фторидами щелочных металлов				
$NaF\cdot Al(CH_3)_3$	~195	Al, CH_3, F	—	у. э.
$NaF\cdot 2Al(CH_3)_3$	~178	Al	—	у. э.
$NaF\cdot Al(CH_3)_3\cdot Al(C_2H_5)_3$	65—68	Al, CH_3, C_2H_5	—	п. э.
$NaF\cdot Al(C_2H_5)_3$	72—74	Al, C_2H_5	IIIб	у. э.; р. т.
$NaF\cdot 2Al(C_2H_5)_3$	~35	Al, Na, C_2H_5	I	п. э.; р. т.
$NaF\cdot Al(C_3H_7)_3$	Жидкость	—	—	—
$NaF\cdot 2Al(C_3H_7)_3$	»	—	V	—
$NaF\cdot Al(\text{н-}C_4H_9)_3$	20—22	Al	—	—
$NaF\cdot 2Al(\text{н-}C_4H_9)_3$	30—31	Al	III	—
$NaF\cdot Al(\text{изо-}C_4H_9)_3$	212	Al	III	—
$NaF\cdot 2Al(\text{изо-}C_4H_9)_3$	—	—	V	—
$KF\cdot Al(CH_3)_3$	145—150	Al, F	IIIв	у. э.
$KF\cdot 2Al(CH_3)_3$	151—152	Al, F	IV	—
$KF\cdot Al(CH_3)_3\cdot Al(C_2H_5)_3$	135—137	Al, CH_3, C_2H_5	IV	—
$KF\cdot Al(CH_3)_3\cdot Al(\text{изо-}C_4H_9)_3$	~25	Al, CH_3, изо-C_4H_9	—	—
$KF\cdot Al(C_2H_5)_3$	56—58	Al, C_2H_5	IIIa	у. э.; у. т.
$KF\cdot 2Al(C_2H_5)_3$	127—129	Al, C_2H_5	IV	у. э.; п. т.
$KF\cdot Al(C_2H_5)_3\cdot Al(\text{изо-}C_4H_9)_3$	Жидкость	Al, C_2H_5, изо-C_4H_9	I	—
$KF\cdot Al(C_3H_7)_3$	38—39	Al	IIIб	—
$KF\cdot 2Al(C_3H_7)_3$	Жидкость	—	V	—
$KF\cdot Al(\text{н-}C_4H_9)_3$	56—57	Al	IIIa	—
$KF\cdot 2Al(\text{н-}C_4H_9)_3$	Жидкость	—	V	—
$KF\cdot Al(\text{изо-}C_4H_9)_3$	55	Al, изо-C_4H_9	IIIa	—
$KF\cdot 2Al(\text{изо-}C_4H_9)_3$	51—53	—	V	—
$KF\cdot Al(\text{н-}C_6H_{13})_3$	Жидкость	—	—	—
$KF\cdot Al(\text{н-}C_8H_{17})_3$	»	—	—	—
$KF\cdot 2Al(\text{н-}C_8H_{17})_3$	»	—	V	—
$KF\cdot 2Al(\text{изо-}C_8H_{17})_3$	—	—	V	—
$RbF\cdot Al(C_2H_5)_3$	—	Al	—	у. э.; у. т.
$RbF\cdot 2Al(C_2H_5)_3$	135	—	—	у. э.; п. т.

	Т. пл., °С	Совпадающие анализы	Способ получения	Расщепление
Комплексы с хлоридами щелочных металлов				
$KCl\cdot Al(CH_3)_3$	—	Cl	—	в.
$KCl\cdot Al(C_2H_5)_3$	40	Al, Cl	—	р. э.; в.
$RbCl\cdot Al(C_2H_5)_3$	37	—	—	—
$RbCl\cdot Al(\text{н-}C_4H_9)_3$	96	Al	—	—
$RbCl\cdot Al(\text{изо-}C_4H_9)_3$	60—70	—	—	—
$CsCl\cdot Al(C_2H_5)_3$	72—74	—	—	—
$CsCl\cdot 2Al(C_2H_5)_3$	—	—	I, V	—
$CsCl\cdot Al(C_3H_7)_3$	~30	—	—	—
$CsCl\cdot 2Al(C_3H_7)_3$	—	—	V	—
$CsCl\cdot Al(\text{н-}C_4H_9)_3$	82	—	—	—
$CsCl\cdot Al(\text{изо-}C_4H_9)_3$	—	—	—	—
$CsCl\cdot 2Al(\text{изо-}C_4H_9)_3$	—	—	V	—
$CsCl\cdot Al(\text{н-}C_6H_{13})_3$	Жидкость	—	—	—
$CsCl\cdot Al(\text{н-}C_3H_{17})_3$	»	—	—	—
$CsCl\cdot Al(\text{изо-}C_3H_{17})_3$	»	Al, Cl	—	—
Комплексы с бромидами щелочных металлов				
$RbBr\cdot Al(C_2H_5)_3$	25—30	Al	I	р. э.
$CsBr\cdot Al(C_2H_5)_3$	26	Al	I	р. э.
$CsBr\cdot Al(C_3H_7)_3$	30	—	—	—
$CsBr\cdot Al(\text{н-}C_4H_9)_3$	58	—	—	—
$CsBr\cdot Al(\text{изо-}C_4H_9)_3$	104—106	Br	—	—
Комплексы с галогенидами четвертичных аммониевых оснований				
$[N(C_2H_5)_4]Cl\cdot 2Al(C_2H_5)_3$	~25	Al, Cl	II	—
$[N(C_2H_5)_4]J\cdot Al(C_2H_5)_3$	~50	Al, J	IV	р. э.
$[N(C_2H_5)_4]J\cdot 2Al(C_2H_5)_3$	Жидкость	Al, J	II	р. э.
$[N(C_2H_5)_3(\text{н-}C_4H_9)]J\cdot 2Al(C_2H_5)_3$	»	Al	II	р. [illegible]
$[N(C_2H_5)_4]J\cdot Al(\text{н-}C_4H_9)_3$	—	—	—	—
Комплексы с цианидами щелочных металлов				
$NaCN\cdot 2Al(C_2H_5)_3$ [a]	~50	—	I	—
$KCN\cdot 2Al(C_2H_5)_3$ [a]	~80	—	I	—

Обозначения. Способы получения: I — отделен в форме жидкой фазы от избытка триалкилалюминия. II — сырой продукт жидкой фазы промыт встряхиванием с пентаном или гексаном. III — сырой продукт экстрагирован в аппарате Сокслета кипящим пентаном (IIIa), гексаном (IIIб) или эфиром (IIIв). IV — экстрагирован в аппарате Сокслета горячим бензолом и выкристаллизован из экстракта. V — обнаружен только по максимуму электропроводности.

у. — устойчив; п. — половинное расщепление до комплекса 1:1; р. — полное расщепление; э. — эфир; т. — триметиламин; в. — расщепляется в вакууме при повышающейся температуре.

[a] Растворим в бензоле.

1 моль H_2. Она содержит, таким образом, немного больше триэтилалюминия, чем комплекс 1 : 1. Триэтилалюминий добавляют несколькими порциями. Система вскоре становится двухфазной, нижняя фаза имеет состав $LiH \cdot 2Al(C_2H_5)_3$.

Комплексное соединение $NaH \cdot 2Al(C_2H_5)_3$ уже описано [10].

Ацетат натрия и триэтилалюминий. К суспензии 9,7 *г* (0,118 моля) безводного ацетата натрия в 75 *мл* сухого бензола при комнатной температуре прибавляют по каплям и при перемешивании раствор 27 *г* (0,236 моля) триэтилалюминия в 50 *мл* бензола. Смесь при этом разогревается. Ацетат натрия быстро и полностью растворяется, а растворитель отгоняют в вакууме. В остатке получают вязкую бесцветную жидкость, из которой при длительном выдерживании при 0° выпадает очень немного кристаллов.

а) Для гидролиза 139,6 *мг* вещества требуется 31,4 *мл* 0,1 н. H_2SO_4 (сумма NaOH и $Al(OH)_3$ по Глемзеру и Телену [13]).

б) При алкоголизе этилгексанолом 131,4; 133,2 *мг* вещества образуется 43,1; 44,2 *мл* н. т. д. C_2H_6 (табл. 5а)

Таблица 5а

$C_{14}H_{33}Al_2NaO_2$ (310,3)

	Эквивалент OH^-	C_2H_6, *см*³		
		6 al C_2H_5	5 al C_2H_5	4 al C_2H_5
Вычислено . . .	7	134	112	89,6
Найдено	6,6		102, 103 (для 310,3 *мг* вещества)	

Анализы сырого продукта реакции однозначно подтверждают получение вещества приведенного строения (см. стр. 60). Аналогично протекает опыт с бензоатом натрия. С щелочными карбонатами избыток триэтилалюминия (без бензола) образует два жидких слоя.

Определение электропроводности

Измерительная ячейка представляет собой U-образную трубку, в нижней горизонтальной части которой расположены введенные на шлифах через отверстия платиновые электроды. Электроды имеют поверхность по 0,42 *см*² каждый и находятся на расстоянии 1—1,3 *см* друг от друга. Постоянная ячейки 2,21 *см*$^{-1}$. Одна из сторон трубки имеет на ~3 *см* выше нижнего сгиба третий боковой отвод с горловиной, имеющей шлиф для заполнения ячейки. К этой горловине сверху присоединен боковой

ввод аргона (снабженный краном). Аргон, который уже сам по себе очень чистый, поступает в ячейку через промывалку с три-*н*-бутилалюминием. Для построения кривых, приведенных на рис. 1 и 2, отвешивают в измерительной ячейке определенное количество комплексного соединения 1 : 1, плавят его на масляной бане при постоянной температуре и затем проводят серию измерений при 60, 80, 100 и 120° (на рис. 1 и 2 приведены только данные для 100°). Эти измерения каждый раз после добавки триалкилалюминия до отношения 1,3; 1,6; 2,0; 2,3 и 2,6 моля AlR_3 на 1 моль щелочного галогенида повторяют. Измерения, проводившиеся при других температурах, существенно не отличаются. Кривые, им соответствующие, аналогичны по своему характеру и выглядят параллельно сдвинутыми друг относительно друга. Максимальное значение электропроводности при 120° в 3,5—5 раз выше, чем при 60°. Это относится к любому сопоставлению кривых, кроме кривых для соединений фторидов щелочных металлов. Для них зависимость электропроводности от температуры комплексов 1 : 1 (самой по себе очень низкой) выражена сильнее. Для измерения сопротивления применяется обычный мостик серийного производства. Измерения проводились при переменном токе частотой 50 *гц*.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ziegler K., Holzkamp E., Köster R., Lehmkuhl H., Angew. Chem., **67**, 213 (1955).
2. Reinert K., Dissertation Techn. Hochschule Aachen, 1958.
3. Ziegler K., Köster R., Lieb. Ann. Chem., **608**, 1 (1957).
4. Lindner E., Dissertation Techn. Hochschule Aachen, 1957.
5. Ziegler K., Lehmkuhl H., Z. anorg. allg. Chem., **283**, 414 (1956).
6. Kendall J., Crittenden E. D., Miller H. K., J. Am. Chem. Soc. **45**, 963, 969, 981 (1923).
7. Hein F., Pauling H., Z. physik. Chem. Abt., **A165**, 338, 364 (1933).
8. Laubengayer A. W., Gilliam W. F., J. Am. Chem. Soc., **63**, 477 (1941).
9. Ziegler K., Gellert H. G., Martin H., Nagel K., Schneider J., Lieb. Ann. Chem., **589**, 91, 110 (1954).
10. Ziegler K., Lehmkuhl H., Lindner E., Chem. Ber., **92**, 2320—2322 (1959).
11. Glemser O., Thelen L., Angew. Chem., **62**, 269 (1950).

5 Зак 2658.

Глава VI

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ДИАЛКИЛАЛЮМИНИЙХЛОРИДОВ С ХЛОРИСТЫМ КАЛИЕМ И ИХ РАСЩЕПЛЕНИЕ

Кёстер Р., Кролль В.

Köster R., Kroll W. R., Lieb. Ann. Chem., 629, 50, 1960

Комплексные соли типа $K[AlR_2Cl_2]$ расщепляются при нагревании в вакууме в меньшей степени на $KCl + R_2AlCl$ и в большей степени подвергаются диспропорционированию согласно уравнению:

$$2K[AlR_2Cl_2] \longrightarrow KCl + K[AlRCl_3] + AlR_3.$$

У $K[AlR_2Br_2]$ преобладает расщепление на компоненты.

В предыдущей главе (см. стр. 46) упомянута комплексная соль хлористого калия с диэтилалюминийхлоридом $K[Al(C_2H_5)_2Cl_2]$. Существование ее свидетельствует о большей склонности к комплексообразованию хлористого калия по сравнению с хлористым натрием. Соединения $Na[Al(C_2H_5)_2Cl_2]$ не существует. Установлено, что хлористый калий образует аналогичные комплексные соединения также и с высшими диалкилалюминийхлоридами. Температура плавления их падает с увеличением числа атомов углерода.

$K[AlR_2Cl_2]$	$R = C_2H_5$	C_3H_7	$н$-C_4H_9
Т. пл., °С	58	51	47

Пока не установлено, до какой длины цепи алкильного радикала распространяется способность к комплексообразованию. Хлористый калий растворяется в высших диалкилалюминийхлоридах в соотношении 1 : 1 с образованием маслянистых комплексов.

Эти соединения важны не только для систематики: их свойства также представляют известный интерес. При нагревании в вакууме они подвергаются диспропорционированию, причем образуются алюминийтриалкилы.

Термическое диспропорционирование алкилалюминийгалогенидов удалось провести пока только с метилалюминийиодидами [1].

Здесь разность температур кипения между четырьмя веществами AlJ_3, CH_3AlJ_2, $(CH_3)_2AlJ$, $Al(CH_3)_3$ достаточно велика,

так что из сесквииодида при перегонке на эффективной колонке можно получить в конечном счете триметилалюминий.

Эффективное диспропорционирование возможно, согласно Циглеру и Кёстеру [2], для натрийалюминийдиалкилдифторидов. Наряду с криолитом оно дает алюминийтриалкилы согласно уравнению:

$$3Na[AlR_2F_2] \longrightarrow Na_3AlF_6 + 2AlR_3.$$

Если калийалюминийдиэтилхлорид нагревать в вакууме выше 150°, то он в известной мере просто разлагается на компоненты

$$K[Al(C_2H_5)_2Cl_2] \longrightarrow KCl + Al(C_2H_5)_2Cl,$$

большей же частью диспропорционируется

$$2K[Al(C_2H_5)_2Cl_2] \longrightarrow KCl + K[Al(C_2H_5)Cl_3] + Al(C_2H_5)_3.$$

Дистиллят состоит на одну треть из монохлорида и на две трети из триэтилалюминия. После обработки дистиллята хлористым калием в количестве, эквивалентном содержанию хлорида, и разгонки в вакууме при умеренной температуре бани легко получают чистый триэтилалюминий. Остаток можно снова подвергнуть диспропорционированию. Аналогичным образом можно получить дистилляты с высоким содержанием трипропил- и трибутилалюминия из соответствующих комплексных солей.

Однако такой способ получения алюминийтриалкилов из сесквихлоридов (после предварительного отделения дихлорида поваренной солью) не имеет большого значения, так как дегалоидирование с помощью натрия позволяет использовать все алкильные группы, связанные с алюминием из сесквигалогенида, а комбинированный метод (NaCl—KCl) только половину. Однако он приобретает значение при полимеризации этилена до высших α-олефинов, которая в свою очередь протекает в виде ряда последовательных частных реакций, своеобразным способом сочетающихся между собой. Об этом будет сказано ниже (см. стр. 226).

Существует также комплексное соединение $K[Al(C_2H_5)_2Br_2]$ с т. пл. 40°. Склонность к диспропорционированию в ходе термического разложения у него менее выражена, чем у хлорсодержащего аналога. У гомологов диэтилалюминийбромида склонность к присоединению к бромистому калию быстро исчезает (см. стр. 215). $K[Al(C_2H_5)_2ClBr]$ не является определенным самостоятельным веществом: $K[Al(C_2H_5)_2Cl_2]$ и $K[Al(C_2H_5)_2Br_2]$ на диаграмме плавкости дают единственную эвтектику (т. пл. 18,5°), состав которой не точно соответствует соотношению 1 : 1, а имеет 58 мол.% хлорида и 42 мол.% бромида.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Приготовление комплексной соли $K[AlR_2X_2]$

Тонкоизмельченный и хорошо высушенный нагреванием в вакууме (с последующим заполнением азотом) хлористый или соответственно бромистый калий нагревают до 80—100° при перемешивании без доступа влаги и воздуха с эквивалентным количеством диалкилалюминийхлорида или бромида. Образуется однородный расплав, застывающий при охлаждении. При употреблении избытка диалкилалюминийгалогенида образуется два жидких слоя, из которых нижний состоит преимущественно из комплексной соли. Для получения чистой комплексной соли целесообразно образовавшийся таким образом нижний слой оставить затвердевать при перемешивании под слоем индифферентного растворителя (гексан, пентан), промыть кристаллы тем же растворителем и, наконец, высушить в вакууме при комнатной температуре.

2. Расщепление комплексной соли

Калийалюминийдиэтилдихлорид. В колбе Кляйзена 98 *г* (0,5 моля) $K[Al(C_2H_5)_2Cl_2]$ нагревают при 10^{-3} *мм* рт. ст. и температуре бани 160—200° и энергично перемешивают магнитной мешалкой. В течение 3 час. отгоняется 25 *г* бесцветной жидкости, содержащей 10,35% Cl [что соответствует 34,9% $Al(C_2H_5)_2Cl$ и 65,1% $Al(C_2H_5)_3$]. Если расщепление продолжать при более высокой температуре (200—250°) и том же давлении, то в следующие 4 часа отгоняется еще 12 *г* жидкости, содержащей 15,9% Cl [что соответствует 53,8% $Al(C_2H_5)_2Cl$ и 46,2% $Al(C_2H_5)_3$]. Под конец расщепление идет очень медленно, остаток от перегонки вязкий, но выделения алюминия не наблюдается. Всего получается 22,7 *г* (10,2 моля) $Al(C_2H_5)_3$ и 14,3 *г* (0,118 моля) $Al(C_2H_5)_2Cl$. В остатке должно быть $K[Al(C_2H_5)Cl_3]$ в количестве, эквивалентном содержащемуся в дистилляте $Al(C_2H_5)_3$ (наряду с 0,2 моля + 0,118 моля KCl). С этим хорошо совпадает найденное при алкоголизе всего остатка количество газа (этан + 2% H_2) (4,7 н. т. д.) (0,21 моля).

Калийалюминийдипропилдихлорид. Из 112 *г* комплексной соли в течение 1 часа при 10^{-3} *мм* рт. ст. и 140—175° (температура бани) отщепляется 23 *г* вещества с 6,2% Cl (что соответствует 25,9% AlR_2Cl и 74,1% AlR_3). При нагревании до 200—220° при 10^{-3} *мм* рт. ст. за следующие 3 часа отгоняется еще 23 *г* дистиллята, содержащего 13% Cl (что соответствует 54,4% AlR_2Cl и 45,6% AlR_3). При этом в остатке от перегонки образуется небольшое количество металлического алюминия, кроме того, в закрытой ловушке, охлаждаемой до —150°, собирается немного пропилена. Расщепление пропилового соединения происходит лучше, чем этилового.

Калийалюминийдиэтилдибромид. Из 143 *г* комплексной соли отгоняется в течение 3 час. при 0,5 *мм* рт. ст. при 140° 35 *мл* дистиллята, содержащего 40,5% Br (что соответствует 83,5% $Al(C_2H_5)_2Br$ и 16,5% $Al(C_2H_5)_3$). При нагревании до 150° в следующие 2 часа отгоняется 3 *мл* дистиллята и, наконец, при сильно пониженном давлении (10^{-3} *мм* рт. ст.) еще 2 *мл* дистиллята, содержащего 44,2% Br (что соответствует $Al(C_2H_5)_2Br$ + + 4% $Al(C_2H_5)_3$).

ЛИТЕРАТУРА

1. Pitzer K. S., Gutowsky H. S., J. Am. Chem. Soc., **68**, 2204 (1946).
2. Ziegler K., Köster R., Lieb. Ann. Chem., **608**, 1 (1957).

Глава VII

РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ И ВЫТЕСНЕНИЯ АЛЮМИНИЙТРИАЛКИЛОВ

Циглер К., Кролль В., Ларбиг В., Штёйдель О.

Ziegler K., Kroll W.-R. [1], Larbig W., Steudel O. W. [2]
Lieb. Ann. Chem., 629, 53, 1960.

Алюминийтриалкилы с α-разветвленными первичными алкильными радикалами быстро разлагаются при температуре около 100° с образованием диалкилалюминийгидрида и олефина, причем реакция быстро доходит до установления хорошо измеримого равновесия. Степень диссоциации зависит от строения радикала и может колебаться в пределах от нескольких до 50%. Она может быть снижена при использовании избытка олефина. Диссоциация протекает по уравнению

$$2\,(R_2CHCH_2)_3\,Al \rightleftarrows (R_2CHCH_2)_2\,AlH \ldots Al\,(CH_2CHR_2)_3 + H_2C{=}CR_2,$$

т. е. 2 молекулы (неассоциированного триалкилалюминия с α-разветвленными радикалами) дают 1 молекулу смешанного ассоциата триалкилалюминия и диалкилалюминийгидрида и 1 моль олефина. В соответствии с этим смещение равновесия при разбавлении очень незначительно. Образование смешанных ассоциатов было доказано совсем другим методом. Алюминийтри-*н*-алкилы ведут себя в основном аналогично, однако их степень диссоциации очень мала. Изучено «равновесие вытеснения».

В системе типа

$$R_2CHCH_2al + RCH{=}CH_2 \rightleftarrows R_2C{=}CH_2 + RCH_2CH_2al$$

(al = Al/3) костанта равновесия при 120° имеет величину порядка 40. Константа равновесия реакции вытеснения

$$CH_3CH_2CH_2al + C_2H_4 \rightleftarrows CH_3CH{=}CH_2 + C_2H_5al,$$

как это можно установить косвенным путем — того же порядка. Время протекания таких процессов обмена определяется скоростью самопроизвольного отщепления олефина от триалкилалюминия. Процесс присоединения олефина, отличного от отщепившегося, протекает с большой скоростью. Если выделившийся олефин летуч и быстро удаляется из сферы реакции, скорость выделения его не зависит от концентрации и природы вытесняющего олефина. Скорость отщепления олефинов (от пропилена до

гексена) от соответствующих алюминийтриалкилов (при 120°) практически одинакова, а скорость отщепления этилена равна лишь $^1/_{40}$ этой скорости. Последовательность «обмена олефинами», например взаимное превращение трипропилалюминия при действии α-гексена в тригексилалюминий и тригексилалюминия при действии пропилена в трипропилалюминий, проверена экспериментально. Кроме обмена олефинами, начинающегося при 100°, в смеси алюминийтриалкилов уже при комнатной температуре наблюдается непосредственный обмен алкилами, т. е. в результате взаимодействия AlR_3 и AlR'_3 тотчас образуется смесь, содержащая также AlR_2R' и $AlRR'_2$. Алюминийтриалкилы с различными алкильными группами у одного и того же атома алюминия как индивидуальные вещества не существуют. Наиболее очевидное доказательство обмена алкильными группами дает криоскопическое определение молекулярного веса (неассоциированного) триизооктилалюминия в (неассоциированном) триизобутилалюминии как растворителе. Кажущийся молекулярный вес соответствует $^1/_3$ вычисленного, так как каждая внесенная молекула другого вещества соответственно уравнению

$$AlR'_3 + 2AlR_3 \longrightarrow 3AlR'R_2$$

дает 3 новые молекулы.

Поведение алюминийтриалкилов отличается специфическими чертами, не достаточно четко выраженными у других металлорганических соединений или несвойственными им.

Наряду с реакциями, непосредственно связанными с электронной ненасыщенностью у алюминия (ряд из них был затронут в гл. V, стр. 46), характерным для алюминийтриалкилов является следующее:

а) самопроизвольный распад алюминийтриалкилов на диалкилалюминийгидриды и олефины;

б) обратный процесс — синтез алюминийтриалкилов из диалкилалюминийгидридов и олефинов (гидрид алюминия + 3 моля олефина);

в) реакции обмена, протекающие в смесях различных алюминийорганических соединений или в смесях с другими металлалкилами, а также в смесях с олефинами;

г) присоединения к связям C=C.

Реакции типа *б* подробно рассматриваются в гл. I (см. стр. 7), а также рассмотрены в более ранних работах [3]. Реакциям типа *г* посвящена гл. X (см. стр. 151), в которой будут рассмотрены процессы разложения и обмена, отнесенные к типам *а* и *в*. При этом следует сделать оговорку, что можно доказать существование двух совершенно различных типов реакций

обмена, а именно обмен олефинами и обмен алкильными группами. Обмен олефинами имеет место при сочетании процессов, относящихся к типам а и б, и, напротив, при обмене алкильными группами происходит непосредственный обмен заместителями между различными молекулами металлорганических соединений.

РАВНОВЕСИЕ РАЗЛОЖЕНИЯ: ТРИАЛКИЛАЛЮМИНИЙ ⇄ ⇄ ДИАЛКИЛАЛЮМИНИЙГИДРИД + ОЛЕФИН

При синтезе высших алюминийалкилов из изобутилалюминиевых соединений и олефинов, описанном в гл. II (см. стр. 23), уже отмечалось, что трудно или почти невозможно получить конечные продукты, совершенно не содержащие гидридов. Например, это имело место в случаях с α-диизобутиленом, триизобутиленом и камфеном. Очевидно, в этих случаях реакция заканчивалась установлением равновесия между диалкилалюминийгидридом и олефином, с одной стороны, и алюминийтриалкилом — с другой. Позже, с уточнением методов открытия и количественного определения содержания связей алюминий—водород, было найдено, что это явление носит более общий характер, нежели предполагали ранее. В связи с этим были приготовлены модельные равновесные системы, которые изучали более тщательно.

Исходные алюминиевые соединения получали из α-диизобутилена $(CH_3)_3CCH_2C(CH_3)=CH_2$, который в свою очередь был получен в чистом состоянии с содержанием более 98% путем тщательной перегонки технического диизобутилена на колонке со 150 тарелками. По методу вытеснения из него получается три-(2,4,4-триметилпентил)-алюминий. В виде индивидуального соединения легко можно получить лишь два-(2,4,4-триметилпентил)-алюминийгидрид $[(CH_3)_3CCH_2CH(CH_3)CH_2]_2AlH$. Он образуется при кипячении изобутилалюминиевых соединений с небольшим избытком диизобутилена. Кипячение ведут до тех пор, пока не будет полностью отогнан изобутилен; затем непрореагировавший диизобутилен отгоняют и остаток нагревают в высоком вакууме при температуре 120° до постоянного веса.

Сложнее получить три-(2, 4, 4-триметилпентил)-алюминий $[(CH_3)_3CCH_2CH(CH_3)CH_2]_3Al$. Он образуется в количестве около 1% от количества гидрида, если тот же опыт проводить с большим избытком диизобутилена и затем полностью удалить диизобутилен в высоком вакууме при температуре не выше 40°.

При нагревании (в закрытых сосудах) диалкилалюминийгидрида точно с 1 молем α-диизобутилена, с одной стороны, и триалкилалюминия до 100° — с другой, обе исходные смеси через несколько часов будут состоять из 71—73 мол. % триалкилалюминия и 29—27 мол. % диалкилалюминийгидрида + олефин. Таким образом равновесие достигается с обеих сторон; степень диссоциации α при этих условиях равна 0,27—0,29. С повышением температуры диссоциация несколько усиливается, а при охлаждении принимает свою первоначальную величину (табл. 1).

Таблица 1

Степень диссоциации α три-(2, 4, 4-триметилпентил)-алюминия в зависимости от температуры t

	Нагревание			Охлаждение	
t	80	100	120	100	80
α	0,27	0,29	0,36	0,31	0,27

Примечание. Измерения проводили в пробах из одной и той же загрузки.

Отсюда следует, что затрата энергии на диссоциацию равна 4,75 *ккал*.

После установления равновесия было проверено влияние избытка олефина. Результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

Степень диссоциации α три-(2, 4, 4-триметилпентил)-алюминия в зависимости от избытка олефина в реакции (2, 4, 4-триметилпентил)$_2$AlH + α-диизобутилен при 100°

Номер опыта	Концентрация, ммоль Al/кг	Молярное соотношение AlR_2H : олефин	R_2AlH, *моль/кг*	α
1	0,81	1 : 1	0,24	0,30
2	0,86	1 : 1,35	0,18	0,21
3	0,87	1 : 1,96	0,086	0,10
4	0,75	1 : 8,0	0,007	0,009

Примечание. Для получения приблизительно одинаковых концентраций алюминия в пробам добавляли соответствующие количества ксилола.

Из табл. 2 видно, что вышеуказанный метод можно применять для получения почти чистого три-(2, 4, 4-триметилпентил)-алюминия.

Если же положение равновесия с самого начала устанавливается в нужном направлении, то, чтобы удалить гидрид, достаточен значительно меньший избыток олефина (табл. 3).

Таблица 3

Степень диссоциации α три-(2-бутилоктил)-алюминии в зависимости от избытка олефина в реакции

(2-бутилоктил)$_2$ AlH + 2-бутилоктен-1 при 100°

Номер опыта	Концентрация, моли Al/*кг*	Молярное соотношение AlR_2H : олефин	R_3AlH, *моль/кг*	α
1	0,48	1 : 1	0,080	0,14
2	0,48	1 : 1,35	0,0175	0,037
3	0,47	1 : 1,84	0,0064	0,014
4	0,48	1 : 2,8	0,0017	0,0036
5	0,46	1 : 4,6	0,001	0,002

Примечание. Для получения приблизительно одинаковых концентраций алюминия к пробе добавляли соответствующие количества нонана.

Неожиданным оказалось влияние разбавления на равновесие. Если происходящий процесс написать упрощенно

$$AlR_3 \rightleftarrows HAlR_2 + \text{Олефин},$$

то его можно рассматривать как процесс, аналогичный электролитической диссоциации кислоты, т. е. в общем виде как реакцию типа

$$A \rightleftarrows B + C.$$

Влияние разбавления должно в таком случае подчиняться закону разбавления Оствальда

$$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)\cdot v} = K.$$

Равновесия смесей максимально возможных концентраций не могут строго подчиняться этому закону. Однако и отклонения от него не должны быть слишком велики. Можно принять, что состояние алкильных радикалов C_8 в жидкой концентрированной системе не должно значительно отличаться от того состояния, которое имела бы смесь этилалюминиевых соединений и гексана при соотношении 114 : 252. Это, правда, еще не «разбавленный» раствор, но все же более разбавленный в отношении органически связанного алюминия, чем концентрированный триоктилалюминий. Если составить равновесную систему из диалкилалюминийгидрида и 1 моля олефина или из высокопроцентного триалкилалюминия и все увеличивающегося количества индифферентного углеводорода (ксилола, нонана), то вскоре выясняется, что разбавление оказывает незначительное влияние на

степень диссоциации. Кривые *А* и *Б* (рис. 1*а* и *б*) показывают это для алюминийтриалкилов, полученных из α-диизобутилена и 2-бутилоктена $C_6H_{13}C(C_4H_9):CH_2$ (димера α-гексена, полученного с $C_6H_{13}Al$ в качестве катализатора; данные о полученных из него изододецилалюминиевых соединений приведены ниже).

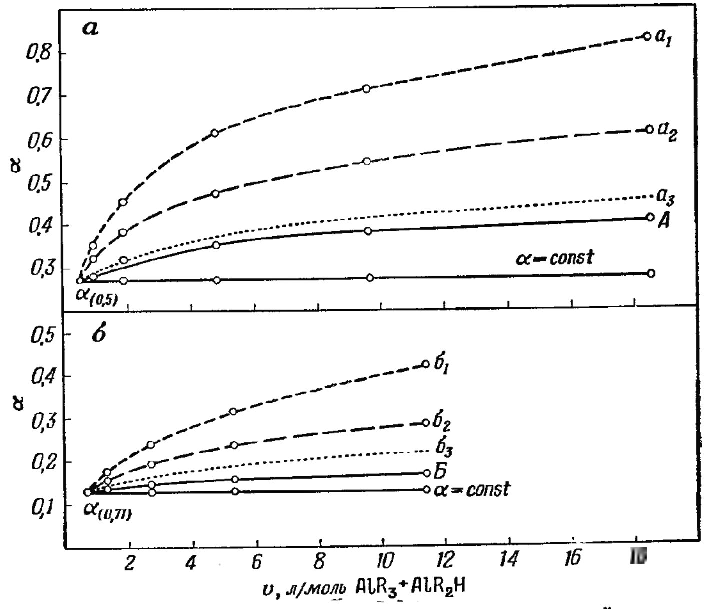


Рис. 1. Зависимость степени диссоциации α алюминийтриалкилов, полученных из диизобутилена (*а*) и 2-бутилоктена-1 (*б*) от разбавления по сравнению с кривыми для различных типов равновесных реакций. Разбавитель — ксилол.

a_1 : α (v) из $α_{(0,5)}$ по $K = α^2/(1-α)\cdot v$,
a_2 : α (v) из $α_{(0,5)}$ по $K = α^3/(1-α)^2\cdot v$
a_3 : α (v) из $α_{(0,5)}$ по $K = α^5/(1-α)^4\cdot v$
А : $α_{\text{найдено}}$
$б_1$: α (v) из $α_{(0,71)}$ по $K = α^2/(1-α)\cdot v$
$б_2$: α (v) из $α_{(0,71)}$ по $K = α^3/(1-α)^2\cdot v$
$б_3$: α (v) из $α_{(0,71)}$ по $K = α^5/(1-α)^4\cdot v$
Б : $α_{\text{найдено}}$

Для сравнения приведены пунктирные кривые, построенные по величинам, вычисленным из начальных состояний по закону разбавления Оствальда (a_1 и $б_1$). Можно сказать, что положение обоих равновесий при $v = 5$ в первом приближении независимо от разбавления. О влиянии начальной затраты энергии на дис-

социацию в концентрированной системе не может быть речи. Ответ следует искать в соотношениях ассоциаций участвующих в реакции соединений алюминия. После этого необходимо найти процессы разложения, при которых число молекул при диссоциации остается неизменным или изменяется незначительно.

Алюминийтриалкилы, ассоциация которых была исследована до сего времени, оказались (за исключением триизопропилалюминия [4]) в бензольных растворах при замерзании по крайней мере димерами [4], что подтверждается повторными определениями для триэтилалюминия и три-*н*-бутилалюминия. Измеренная авторами данной работы степень ассоциации при сравнимых условиях для три-*н*-октилалюминия равна 1,7. Очевидно, у алюминийтриалкилов склонность к автокомплексообразованию уменьшается с увеличением длины цепи *н*-заместителей. В гл. V речь шла об аналогичном явлении при образовании комплексов с NaF. Если же для рассматриваемых соединений предположить одинаковую степень ассоциации, то рассмотрение равновесий

$$(AlR_3)_2 \rightleftarrows (R_2AlH)_2 + 2\ \text{Олефин},$$
$$(AlR_3)_2 \rightleftarrows AlR_3 \cdot R_2AlH + \text{Олефин}$$

не приведет к цели. Однако далее следует исходить из двух положений: 1) алюминийтриалкилы, участвующие в исследуемых равновесиях, мономолекулярны; 2) при одновременном наличии триалкилалюминия и диалкилалюминийгидрида существует определенная тенденция к преимущественному образованию смешанных ассоциатов типа $R_3Al \cdot R_2AlH$. Тогда реакция

$$2R_3Al \rightleftarrows R_3Al \cdot R_2AlH + \text{Олефин}$$

соответствует сказанному выше. Оба положения оказались правильными. Определения молекулярных весов триизобутилалюминия и три-(2, 4, 4-триметилпентил)-алюминия в бензоле по криоскопическому способу дали молекулярные веса неассоциированных соединений. Для триизобутилалюминия уже ранее имелись указания об этом *. Очевидно, все алюминийтриалкилы с α-разветвленными радикалами не ассоциированы или, что вероятнее, ассоциация их вряд ли может быть обнаружена (см. стр. 95).

Диалкилалюминийгидриды, напротив, ассоциированы независимо от строения. Степень ассоциации (при +5°) у диалкилалюминийгидридов с нормальными радикалами (до C_4) и у диизобутилалюминийгидрида достигает 3. У соединений с высшими α-разветвленными радикалами она едва ли более 2. Для диизобутилалюминийгидрида в расплавленном фенантрене (~100°) эта величина равна ~2,5 (2—3%-ный раствор), для всех других

* Например, слишком низкая температура кипения и большое различие в температурах кипения по сравнению с эфиратами [3].

соединений в фенантрене эта величина (при относительно больших ошибках таких измерений) остается без изменений.

Если в качестве растворителя брать очень близкий по точке плавления (+4°) к бензолу триизобутилалюминий, то определенный в нем элементарный молекулярный вес диизобутилалюминийгидрида соответствует неассоциированному соединению. Это можно объяснить (принимая во внимание устойчивость ассоциатов до температуры 100°) лишь вторичной ассоциацией, исходя из предпочтительного образования смешанных ассоциатов. При процессе

$$(R_2AlH)_2 + 2R_3Al \longrightarrow 2(R_2AlH \cdot AlR_3),$$

происходящем при избытке R_3Al в качестве растворителя, число растворенных молекул другого вещества равно количеству молекул R_2AlH.

Из измерений равновесий и из определения молекулярного веса органических соединений алюминия вытекает, что исследуемые процессы должны идти в соответствии с уравнением

$$2R_3Al \rightleftarrows R_3Al \cdot R_2AlH + \text{Олефин},$$

если даже и была установлена некоторая зависимость равновесия от разбавления. Это легко можно объяснить тем, что наряду с вышеприведенной основной реакцией идет процесс типа

$$2R_3Al \rightleftarrows (R_2AlH)_2 + 2\ \text{Олефин}.$$

Для этого равновесия с двумя молекулами в левой части уравнения и тремя в правой должно быть справедливо выражение

$$\alpha^3/(1-\alpha)^2 \cdot v = K.$$

Предполагаемые значения α, вычисленные для начального значения величины α (при высокой концентрации), при увеличивающемся разбавлении соответствуют кривым $а_2$ и $б_2$ на рис. 1*а* и *б*.

Очевидно, не случайно, что для триалкилалюминия, полученного из диизобутилена и обладающего высокой степенью диссоциации, влияние разбавления выражено сильнее, чем для соединений, имеющих низкую степень диссоциации. Во втором случае при начальной концентрации на 1 моль гидридного водорода в смеси приходится в 2,5 раза больше молекул триалкилалюминия, чем в первом. Поэтому во втором случае $(R_2AlH)_2$ играет большую роль по сравнению с $(R_3Al \cdot R_2AlH)$, чем в первом. Более точный расчет показал, что величины, полученные в результате измерений, для производных диизобутилена (кривая *А* на рис. 1, *а*), лучше всего отвечают соотношению числа молекул слева и справа от знака равенства, равному 4 : 5 (кривая $а_3$ или α = const на рис. 1, *а*), другие (кривая *Б* на рис. 1, *б*) —

соотношению 1 : 1 (кривая $б_3$ или α = const, на рис. 1, *б*). Первый случай можно выразить суммарным уравнением

$$4AlR_3 \rightleftarrows (R_2AlH)_2 + (R_2AlH \cdot AlR_3) + 3\ \text{Олефин},$$

по которому оба процесса играют одинаковую роль.

После исследования влияния внешних факторов было проверено влияние на положение равновесия природы алкильных радикалов на примере соединений алюминия, полученных из целого ряда α-разветвленных олефинов. Измерения производились на смесях 1 моль диалкилгидрида + 1 моль олефина в ксилоле (при почти равных концентрациях). Лишь триизобутилалюминий был исследован в более концентрированном состоянии. В табл. 4 приведены результаты этих измерений.

Таблица 4

Зависимость степени диссоциации алюминийтриалкилов (при 100°) от строения алкильного радикала

Номера п/п	Исходный продукт	Концентрация, *моли Al/кг*	α
1	α-Метилстирол	0,82	0,01
2	Изобутилен	5,00	0,12
3	2-Этилгексен-1 [а)]	0,87	0,09
4	2-Бутилоктен-1 [а)]	0,90	0,13
5	2-Гексилдецен-1 [а)]	0,71	0,11
6	2-Нонилтридецен-1 [а)]	0,97	0,11
7	α-Диизобутилен	0,81	0,30
8	β-Пинен	0,73	0,32
9	Камфен	0,65	0,46

а) Димеры α-бутена, α-гексена, α-октена и α-ундецена, полученные по схеме

$$\begin{array}{ccc} R{-}CH{=}CH_2 & & R{-}C{=}CH_2 \\ + & \longrightarrow & | \\ R{-}CH{=}CH_2 & & R{-}CH_2{-}CH_2 \end{array}$$

с алюминийалкилами в качестве катализаторов.

Таким образом, существует определенная зависимость положения равновесия от структуры; чрезвычайно мала тенденция к диссоциации у триалкилалюминия, полученного из α-метилстирола $C_6H_5C(CH_3) = CH_2$. Пять исследованных алюминийтриалкилов, полученных из изобутилена, и димерных α-олефинов ведут себя в пределах ошибок экспериментов почти совершенно одинаково. Во всяком случае, для три-(2-этилгексил)-алюминия величина α несколько ниже, чем для высших гомологов. Большая степень разветвления триалкилалюминия, полученного из диизобутилена, приводит к резкому повышению значения α — от 0,11 до 0,30. Наконец, алюминийтриалкилы с радикалами экранированных терпеновых углеводородов оказались особенно

неустойчивыми. Сильнее всего диссоциирует триалкилалюминий из камфена (до 45%!).

Очень трудно, если вообще возможно, получить алюминийтриалкилы в чистом виде. Установление равновесия происходит в рассмотренных выше случаях уже при 50° довольно быстро. Если олефины имеют высокую температуру кипения, то даже в самом высоком вакууме выделить чистые алюминийтриалкилы не удается. Результат может быть улучшен с помощью непрерывной пленочной дистилляции, но несущественно. Этот вывод сделан сначала лишь для алюминийтриалкилов с α-разветвленными первичными радикалами. Само собой разумеется, что соотношения более благоприятны у соединений с нормальными алкильными радикалами у алюминия.

У алюминиевых соединений камфена равновесное содержание гидрида настолько велико, что его очень легко выделить, так как этот гидрид хорошо кристаллизуется и плавится при сравнительно высокой температуре.

В основном такие же соотношения, но при значительно меньшей тенденции к диссоциации, которая была доказана для соединений алюминия типа $(RR'CHCH_2)_3Al$, должны быть у алюминийтриалкилов с первичными, не разветвленными в α-положении радикалами, т. е. в первую очередь у алюминий-*н*-алкилов. Такие исследования проводились, и об их результатах будет сообщено ниже. В отдельных случаях можно ожидать отклонения, так как предполагаемое состояние равновесия следует выразить уравнением

$$(AlR_3)_2 \rightleftarrows (R_2AlH \cdot AlR_3) + \text{Олефин},$$

и, следовательно, влияние разбавления на диссоциацию должно быть сильнее, чем при реакции

$$2AlR_3 \rightleftarrows (R_2AlH \cdot AlR_3) + \text{Олефин}.$$

РАВНОВЕСИЕ ВЫТЕСНЕНИЯ

Рассмотренные только что равновесия диссоциации должны в присутствии второго олефина соответствовать равновесиям вытеснения

$$\text{al-Алкил (I)} + \text{Олефин (II)} \overset{K_v}{\rightleftarrows} \text{Олефин (I)} + \text{al-Алкил (II)}$$

$$\text{Олефин (I)} + \text{alH} + \text{Олефин (II)}.$$

Само собой разумеется, что в приведенном здесь упрощенном выражении оба гидридных равновесия следовало бы выразить как

$$\text{al-Алкил (I)} \overset{K_1}{\rightleftarrows} \text{alH} + \text{Олефин (I)}$$

или

$$\text{al-Алкил (II)} \underset{}{\overset{K_2}{\rightleftarrows}} \text{alH} + \text{Олефин (II)},$$

и тогда $K_v = K_1 : K_2$. Целесообразно рассматривать алюминийалкилы просто как соединения „alH" с олефинами. Многие явления — о некоторых из них уже было сказано выше — указывают на то, что сродство олефинов к гидридной связи алюминия уменьшается в следующем порядке:

$$CH_2{=}CH_2 > R{-}CH{=}CH_2 > R_2C{=}CH_2.$$

Олефины с расположением двойной связи в середине цепи, включая циклические олефины, пока не могут быть отнесены к этому ряду. При рассмотрении этого ряда следует заметить, что процессы, которые выражены просто как

$$\text{„alH"} + \text{Олефин} \longrightarrow \text{al-Алкил},$$

в действительности очень сложны по природе и протекают следующим образом:

$$^1/_m\,[(C_nH_{2n+1})_2\,AlH]_m \longrightarrow \underset{\text{Мономер}}{(C_nH_{2n+1})_2\,AlH} \xrightarrow{C_nH_{2n}}$$

$$\longrightarrow (C_nH_{2n+1})_3\,Al \longrightarrow {}^1/_p\,[(C_nH_{2n+1})_3\,Al]_p$$

(m и p — степень ассоциации).

Это значит, что сначала затрачивается энергия на расщепление ассоциированных молекул диалкилалюминийгидрида, а затем выделяется энергия присоединения олефина и энергия ассоциации триалкилалюминия. Если последняя — как у практически не ассоциированного триалкилалюминия с α-разветвленным радикалом — равна нулю, то разность энергий между начальным и конечным состояниями даже при одинаковой энергии присоединения олефина меньше, чем та же разность для ассоциированных конечных продуктов. Незначительная прочность связи несимметрично дизамещенного этилена с alH скорее всего обусловлена недостаточной способностью соответствующих алюминийтриалкилов к ассоциации. Приведенный выше «ряд сродства» следует поэтому рассматривать скорее с точки зрения суммарного внешнего эффекта; о величине сродства в идеальной системе, свободной от всякой ассоциации, он ничего не говорит В таких системах различия в сродстве неодинаковых типов олефинов по отношению к alH были бы, несомненно, менее ярко выражены.

Если олефины, участвующие в равновесии, имеют одинаковое строение, то константы равновесия с определенными ограничениями, представленными в табл. 4, будут близки к единице. Это предположение было проверено экспериментально и подтверждено для системы, состоящей из высшего три-*н*-алкилалюминия, трипропилалюминия, пропилена и высшего *н*-α-олефина. Этот опыт будет рассмотрен в дальнейшем в связи с другими вопросами. Константа равновесия (при +20°) равна 0,88.

Больший интерес представляет исследование систем с двумя различными типами олефинов, т. е. количественное сравнение сродства различных олефинов к алюминийгидридной связи. Связанные с этим проблемы опять-таки не так просты. При рассмотрении равновесий целесообразно считать, как указано выше, al = $^1/_3$Al. Это совершенно верно для системы C_2H_4, $RCH{=}CH_2$, alC_2H_5, $alCH_2CH_2R$, так как входящие в них алюминийалкилы имеют одинаковую степень ассоциации. Однако в системах, содержащих этилен, не так легко исследовать равновесие опытным путем. Поэтому с этой точки зрения авторами статьи подобные системы еще не обработаны.

В экспериментальном отношении более благоприятными являются равновесные смеси, образованные моноалкилэтиленом, несимметричным диалкилэтиленом и соответствующими соединениями алюминия, но как раз в этом случае количественное определение значения равновесия связано с некоторыми осложнениями. Общее уравнение реакции

$$\text{al-Алкил (I)} + \text{Олефин (II)} \rightleftarrows \text{Олефин (I)} + \text{al-Алкил (II)}$$

справедливо лишь в том случае, если поведение алюминийорганических соединений аддитивно, т. е. свойства системы определяются суммой свойств всех атомов водорода и алкильных групп, связанных с алюминием. Это правильно постольку, поскольку (более подробно см. стр. 94) в смесях различных алюминийтриалкилов с насыщенными алкильными группами, несомненно, преобладает состояние полного (статистического) обмена алкильными группами. Но, однако, это известно еще неопределенно, так как алюминийтриалкилы типа $(RR'CHCH_2)_3Al$ преимущественно мономолекулярны, а алюминийтриалкилы типа $(RCH_2CH_2)_3Al$ бимолекулярны и соотношения ассоциаций соединений смешанного типа (которые не стабильны сами по себе) $(RR'CHCH_2)_2AlCH_2CH_2R$ и $RR'CHCH_2Al(CH_2CH_2R)_2$ между собой и с исходными соединениями еще недостаточно изучены (см. гл. IX, стр. 147). Таким образом, если в обменном равновесии участвуют олефины типов $RR'C = CH_2$ и $RCH = CH_2$ вместе с соответствующими соединениями алюминия, то соотношения ассоциированных молекул изменяются и простое рассчитанное на условно-одновалентный алюминий соотношение не является точным

$$\frac{K_1}{K_2} = K = \frac{[\text{Олефин (I)}]}{[\text{Олефин (II)}]} \cdot \frac{[\text{al-Алкил (II)}]}{[\text{al-Алкил (I)}]}.$$

Несмотря на это, оно приемлемо, если применять его с необходимыми оговорками.

Если ограничиться рассмотрением относительно концентрированных систем в пределах аналогичных молярностей, то влияния степени разбавления на ход реакции, которые зависят от изменений степени ассоциации алюминийтриалкилов (с нормальными алкильными радикалами) и которые поэтому действовали бы односторонне, вряд ли могут быть обнаружены. Но так как, с другой стороны, важнейшие реакции алюминийтриалкилов происходят в концентрированных системах и на основании измерений равновесия можно получить указания для целесообразной постановки опытов препаративного характера, то такие измерения целесообразно производить даже исходя из указанных выше фиктивных предпосылок. Во всяком случае, следует всегда помнить, что весь метод исследования является приближенным.

После разъяснения основных предпосылок следует подробнее рассмотреть проведенные авторами измерения равновесий в двух системах типа моноалкилэтилен — несимметричный диалкилэтилен — три-*н*-алкилалюминий — триизоалкилалюминий.

а) Система *н*-α-октен — 2-этилгексен-1 — *н*-октилалюминий — 2-этилгексил-алюминий

Эта система очень удобна, так как позволяет изучить равновесие с участием олефинов, кипящих около 120°, и так как оба олефина имеют практически одинаковую точку кипения при отгонке, равновесие не нарушается. Далее, оба олефина очень легко могут быть определены в совместном присутствии с помощью инфракрасной спектрометрии.

Были проведены два сравнительных опыта. В первом опыте три-*н*-октилалюминий (0,12 моля) кипятили с чистым 2-этилгексеном-1, $C_4H_9(C_2H_5)C{=}CH_2$ (1,8 моля); во втором — три-(2-этилгексил)-алюминий (0,12 моля) — со смесью из 2-этилгексена (1,44 моля) и *н*-α-октена $C_6H_{13}CH{=}CH_2$ (0,36 моля). Из приведенных данных видно, что общее количество олефинов и связанных с алюминием алкилов с прямой и разветвленной цепью в обоих опытах совершенно одинаково. Ясно, что [redacted] первом опыте концентрация *н*-α-октена [redacted] смеси увеличивается от 0 до определенной конечной величины. Во втором — должна снизиться от максимальной величины [redacted] начале опыта до такой же конечной величины. Это можно очень легко проследить, отбирая небольшие пробы из флегмы и исследуя с помощью инфракрасной спектрометрии. На рис. 2 показаны результаты этих опытов. Кривые действительно подтвердили ожидаемый ход процесса.

Равновесная концентрация *н*-α-олефина с прямой цепью составляет примерно 0,25—0,30 *моль/л*, т. е. в среднем 0,27 *моль/л*.

К ней можно было бы приравнять концентрацию [al-*изо*-C_8H_{17}], если бы за время кипячения в течение 6—7 час. при 120° [redacted] смеси, кроме установления равновесия, ничего не изменилось. Однако оказалось, что это не так. В условиях реакции α-олефины проявляют заметную склонность к димеризации

$$2C_6H_{13}CH{-}CH_2 \longrightarrow (C_6H_{13})(C_8H_{17})C{=}CH_2.$$

Димер же не может быть обнаружен при помощи инфракрасной спектроскопии, так как он не отличим от 2-этилгексена-1, имеющего аналогичную структуру. Кроме того, [redacted] небольшом количестве молекул олефина происходит перегруппировка с перемещением двойной связи. Поэтому [redacted] описанных опытах с достаточной точностью определены только непосредственно измеренные концентрации [*н*-C_8H_{16}] и [*изо*-C_8H_{16}] или [общий *изо*-олефин], но не известны концентрации [al-*н*-C_8H_{17}] и [al-*изо*-C_8H_{17}], которые могут быть определены лишь косвенным путем. Ввиду этого показанные на рис. 2 результаты опытов являются доказательством того, что равновесие может быть достигнуто двумя путями.

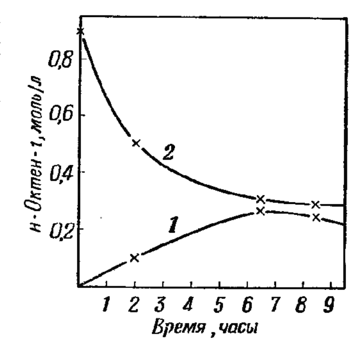


Рис. 2. Равновесие между *н*-октеном-1, 2-этилгексеном-1 и соответствующими алюминийалкилами в зависимости от повышения (*1*) и понижения (*2*) концентрации *н*-α-октена.

Изменение концентрации *н*-октена-1. Кривая *1* — 1,8 моля $C_4H_9(C_2H_5)C:CH_2$ + +0,12 моля Al (*н*-C_8H_{17})$_3$; кривая *2* — 1,44 [redacted] $C_4H_9(C_2H_5)C:CH_2$ + +0,36 моля *н*-α-C_8H_{16} + 0,12 [redacted] $Al[CH_2CH(C_2H_5)C_4H_9]_3$.

Чтобы получить правильное значение константы равновесия, следует определить концентрации соединений алюминия, непосредственно участвующих [redacted] реакции. Так как общая концентрация алюминия, связанного с органическими радикалами, известна, то все сводится к определению количественного соотношения содержания алкильных групп с прямой и разветвленной цепью у алюминия. Для этой цели после установления равновесия при 120° избыток олефинов следует удалить [redacted] высоком вакууме при наиболее низкой температуре 30—40° (при этом не происходит отщепления олефина) и затем гидролизовать оставшийся алкилалюминий. Полученную смесь *н*-октана и 2-метилгептана можно легко проанализировать при помощи газовой хроматографии. Оказалось, что равновесной смеси с соотношением олефинов [*н*-C_8H_{16}] : [*изо*-C_8H_{16}] = 1 : 19 (по данным исследования инфракрасного спектра) соответствовало соотношение парафинов в продуктах гидролиза [*н*-C_8H_{18}] : [*изо*-C_8H_{18}] = 2 : 1 (по данным газовой хроматографии).

Отсюда константа равновесия

$$K = \frac{[\text{al-}н\text{-}C_8H_{17}]\,[изо\text{-Октен}]}{[\text{al-}изо\text{-}C_8H_{17}]\,[н\text{-Октен}]} = 38.$$

Провести проверку этой величины путем измерений в исследуемой системе ряда C_8 при других исходных концентрациях не было возможности. Если уменьшать концентрацию алюминиевого соединения и *н*-октена, то определение *н*-октена в присутствии большого количества 2-этилгексена с помощью инфракрасной спектроскопии будет неточно; если же идти обратным путем, то сильно мешает димеризация *н*-октена. Описанный здесь опыт является единственно возможным компромиссом.

Для того чтобы все же проверить результат каким-либо независимым способом, была исследована другая система этого рода с помощью несколько измененной методики.

б) Система изогексадецен (2-гексилдецен-1) — пропилен — изогексадецилалюминий — пропилалюминий

Если через смесь *изо*-олефина типа $R_2C{=}CH_2$ с соответствующим алкилалюминием при подходящей температуре и при постоянном давлении создать циркуляцию пропилена, то пропилен поглощается и образуется свободный *изо*-олефин. Этот процесс идет до тех пор, пока не установится равновесие замещения, что легко определить по прекращению поглощения пропилена. Образовавшийся пропилалюминий определяется, с одной стороны, по количеству поглощенного пропилена, с другой — по количеству свободного пропана, образующегося при гидролизе реакционной смеси. Концентрация пропилена соответствует его растворимости в *изо*-олефине при температуре реакции (равновесная смесь представляет собой в основном *изо*-олефин); концентрация остальных компонентов может быть легко вычислена из этих данных. Целесообразно выбирать такой *изо*-олефин, у которого точка кипения настолько высока, что упругостью его паров при температуре реакции можно пренебречь. Подходящим является 2-гексилдецен-1 (димерный α-октен). Полученная таким образом равновесная смесь имеет следующий состав (в молях):

Пропилен	0,0223	Пропилалюминий *	0,0838
Изогексадецен	0,807	Изогексадецилалюминий *	0,085

Константа равновесия

$$K = \frac{[\text{al—}C_3H_7]\cdot[изо\text{-}C_{16}H_{32}]}{[\text{al-}изо\text{-}C_{16}H_{33}]\cdot[C_3H_6]} = 36.$$

* Эквиваленты ($^1/_3$ Al).

Практически это та же величина, которая была найдена для совершенно иной системы $н\text{-}C_8/изо\text{-}C_8$. Поэтому можно сказать, что для всех равновесий

$$\text{al-}изо\text{-Алкил} + н\text{-}\alpha\text{-Олефин} \rightleftarrows \text{al-}н\text{-Алкил-} + изо\text{-Олефин}$$

$$K = \frac{[изо\text{-Олефин}]\cdot[\text{al-}н\text{-Алкил}]}{[н\text{-}\alpha\text{-Олефин}]\cdot[\text{al-}изо\text{-Алкил}]} \sim 40,$$

где под «*изо*-олефин» и «*изо*-алкил» следует понимать $R_2C{=}CH_2$ или R_2CHCH_2. Правда, это положение справедливо с определенными ограничениями: если бы в реакции участвовали олефины, указанные в начале и в конце табл. 4, то константа имела бы другую величину.

Практически значение ~40 означает следующее: если растворить очень малое количество гидрида алюминия в смеси из эквимолярных количеств *изо*-олефина и *н*-α-олефина, то образуется в 40 раз большее количество *н*-алкилалюминия, чем *изо*-алкилалюминия. Или же если образуются 2 разных алкилалюминия в равных количествах, то отношение *изо*-олефина к *н*-α-олефину в смеси равно 40 : 1.

ОБМЕН ОЛЕФИНАМИ С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ

В первых двух разделах реакция вытеснения

$$\text{Триалкилалюминий (I)} + \text{Олефин (II)} \rightleftarrows \text{Триалкилалюминий (II)} + \text{Олефин (I)}$$

рассматривалась как процесс самопроизвольного разложения алюминийтриалкилов на диалкилалюминийгидриды и олефины и присоединения добавленного второго олефина. Является ли такой путь, по которому может идти реакция вытеснения, единственным? Если вспомнить реакцию Меервейна [5], взаимодействие триэтилалюминия с хлоралем и аналогичные реакции триизобутилалюминия с другими альдегидами в соотношении 1 : 3 [6], то такой вопрос имеет определенный смысл. Реакция Меервейна происходит при условиях, когда о самопроизвольном разложении триэтилалюминия вообще не может быть речи. При реакциях с альдегидами существует, очевидно, механизм «прямого вытеснения» без промежуточного образования гидридов

$$\rangle AlR + OCHR' \longrightarrow \rangle AlOCH_2R' + \text{Олефин.}$$

Поскольку это здесь возможно, его существование при реакции вытеснения олефинов не исключается. В некоторых случаях такой механизм может играть определенную роль наряду с механизмом гидридного разложения. Со всей строгостью это доказывается прежде всего для некатализированного (например, с помощью никеля) вытеснения; второй такой возможности не

существует, и весь обмен олефинами проходит через самопроизвольное разложение алюминийтриалкилов.

Как оказалось, скорость реакции обмена в отсутствие катализатора во всех рассматриваемых случаях не зависит от концентрации олефина, участвующего в обмене, и от его природы. Приведенное ниже объяснение открытой закономерности заключается в предположении, что медленное самопроизвольное отщепление олефина от триалкилалюминия определяет скорость реакции и что присоединение второго олефина к освободившейся связи $>AlH$ происходит, напротив, с большой скоростью. При действительно прямом вытеснении олефина, связанного с алюминийтриалкилом (у „alH") вторым олефином (при двойном столкновении), скорость вытеснения должна была бы находиться в сильной зависимости от концентрации олефина.

Такое заключение кажется наиболее вероятным, поскольку другое возможное объяснение исключается; если непосредственное вытеснение шло согласно уравнению:

$$AlR_3\ (I) + \text{Олефин}\ (II) \rightleftarrows AlR_3\ (I) \cdot \text{Олефин}\ (II)\ \ (\text{комплекс по Аррениусу}),$$

т. е. с большой тенденцией к образованию комплексного соединения, то уже при небольшой концентрации олефина (II) AlR_3 (I) присутствовал бы в виде комплексного соединения и скорость образования свободного олефина (I) должна была бы определяться лишь мономолекулярным самопроизвольным разложением этого комплексного соединения

$$AlR_3\ (I) \cdot \text{Олефин}\ (II) \longrightarrow R_2\ (I)\ AlR\ (II) + \text{Олефин I}.$$

В то же время эта скорость не зависит от концентрации олефина (II). Такие комплексные соединения из олефинов и алюминийтриалкилов должны были бы быть известны подобно эфиратам. Однако их еще не удалось обнаружить. Если же тенденция к их образованию (если они вообще существуют) незначительна, то концентрация комплексного соединения находится в сильной зависимости от концентрации олефина. Концентрация олефина (II) должна также оказывать влияние на скорость отщепления олефина (I).

Очень интересный пример приведенной закономерности был найден при изучении образования высших алюминийалкилов из низших путем «достройки». Как будет подробно изложено в гл. X (см. стр. 151), вытеснение высших олефинов из гомологов триэтилалюминия этиленом как при 1 *ат*, так и при 100 *ат* происходит практически с одинаковой скоростью. При 1 *ат* и вытеснение, и достройка происходят одинаково часто, а одна только достройка до высших алюминийалкилов при давлении этилена, равном 1 *ат*, невозможна. Однако при 100 *ат* истинно бимолекулярная достройка протекает в среднем в 100 раз быстрее. Вытеснение является лишь незначительной побочной реакцией.

Другие опыты, доказывающие то же самое, проводились следующим образом. В триалкилалюминии (I) алюминийгидрид связан с олефином (I), обладающим большей летучестью, чем добавляемый олефин (II). Если затем кипятить триалкилалюминий (I) с олефином (II) при условиях, в которых олефин (I) практически моментально улетучивается, в то время как олефин (II) с большой скоростью может присоединиться к освободившейся гидридной связи (причем заметного установления равновесия со свободным гидридом не происходит), то самопроизвольное разложение по уравнению

$$AlR_3 \longrightarrow R_2AlH + \text{Олефин (I)}$$

должно быть процессом, определяющим скорость. Реакция вытеснения не должна зависеть от интенсивности кипячения, от концентрации и от рода второго олефина в довольно широких пределах. Если же, напротив, имеет место бимолекулярное вытеснение (соответственно)

$$\text{al-Алкил (I)} + \text{Олефин (II)} \longrightarrow \text{al-Алкил (II)} + \text{Олефин (I)},$$

то скорость образования олефина (I) должна соответствовать изменению концентрации олефина (II).

При постановке такого рода опытов предпочтение перед α-олефинами с прямой цепью следует отдавать 1,1-диалкилэтиленам как замещающим компонентам, так как в смесях $RCH_2CH_2al + R'CH{=}CH_2$ присоединение к $RCH_2CH_2CHR'CH_2al$ и определенные следующие за ним реакции мешают. Смесь $RR'CHCH_2al + R''CH{=}CH_2$ пригодна, но по определенным практическим причинам ограничена триизобутилалюминием (как компонентом). Особенно подходящими оказались смеси $RR'C{=}CH_2$ (например, 2-этилгексен-1) со всеми алюминийтриалкилами (с прямыми цепями) от триэтилалюминия до тригексилалюминия, а также с триизобутилалюминием. Конкурирующих реакций присоединения здесь нет. Несмотря на меньшую устойчивость алюминийтриалкилов типа $Al(CH_2CHRR')_3$ по сравнению с $Al(CH_2CH_2R)_3$, вытеснение в известных пределах вследствие различной летучести участвующих в реакции олефинов возможно в направлении, противоположном приведенному выше ряду (см. стр. 80).

Если трипропилалюминий, взятый в большом избытке (молярное соотношение 1 : 18), кипятить с изооктеном (2-этилгексен-1) при 120°, то пропилен выделяется, как показано на кривой *1*, рис. 3, *а*. При проведении подобного опыта с $^1/_3$ количества взятого вначале изооктена и замене недостающего объема октаном, так чтобы точка кипения смеси была лишь немного выше

120°, получают данные, представленные кривой *2*. Если же [redacted] этом втором опыте заменить изооктен эквивалентным количеством α-метилстирола и установить такие же объем [redacted] точку кипения добавкой октана и небольшого количества гептана, то пропилен выделяется, как показано на кривой *3*. Три кривые имеют приблизительно один порядок и в остальном практически

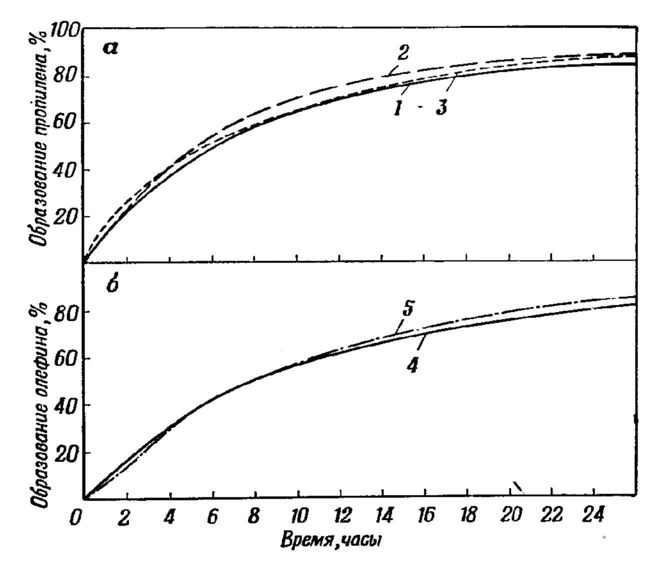


Рис. 3. Отщепление олефина от различных алюминийтриалкилов в присутствии других олефинов (объем во всех случаях ~ 500 *мл*).

а. Кривая *1*: 1 *экв* $Al(C_3H_7)_3$+6 молей $C_4H_9(C_2H_5)C{=}CH_2$ при 120°; кривая *2*: 1 [redacted] $Al(C_3H_7)_3$+2 [redacted] $C_4H_9(C_2H_5)C{=}CH_2$+октан при 121°; кривая *3*: 1 *экв* $Al(C_3H_7)_3$+2 моля $C_6H_5(CH_3)C{=}CH_2$+октан+гептан при 119°. *б.* Кривая *4*: 6 молей $C_4H_9(C_2H_5)C{=}CH_2$+1 *экв* $Al(н\text{-}C_4H_9)_3$ при 119—120°; кривая *5*: [redacted] молей $C_4H_9(C_2H_5)C{=}CH_2$+1 *экв* $Al(н\text{-}C_6H_{13})_3$ при 122°.

идентичны. Само собой разумеется, изменение интенсивности кипячения не влияет на характер кривых.

Весьма сходными с этими кривыми оказались кривые, полученные соответствующим образом, представленные на рис. 3, *б* (молярное соотношение 1 : 18). Они показывают выделение бутилена-1 из три-*н*-бутилалюминия (кривая *4*) и α-гексилена из три-*н*-гексилалюминия (кривая *5*) при кипячении с 2-этилгексеном-1. Это особенно интересно для кривой *5*, так как [redacted] этом случае разница в летучести обоих рассматриваемых олефинов (точка кипения изооктена 120°, *н*-α-гексена 63,5°) не так велика,

как в первом случае. Несмотря на это, удается поддерживать концентрацию *н*-гексена [redacted] жидкости настолько низкой и настолько далекой от равновесной концентрации, что общая скорость реакции определяется скоростью самопроизвольного отщепления гексена от тригексилалюминия. При этом, само собой разумеется, следует непрерывно отгонять небольшое количество изооктена (но в общем не так много, чтобы не требовалось добавлять его вновь) и в целом ряде небольших фракций определять гексен по показателю преломления или с помощью газовой хроматографии.

Из всех этих опытов может быть сделан следующий вывод: алюминийтри-*н*-алкилы, начиная с трипропилалюминия и выше, самопроизвольно отщепляют олефин, причем период полураспада [redacted] среднем равен при 120° 6 час.

Маловероятно, что можно было бы наблюдать такое же протекание опыта и получить такие же результаты, если бы через нагретые до 120° алюминийтриалкилы пропускать интенсивный ток индифферентного газа. В этих условиях, правда, в реакционной смеси накапливалось бы все больше и больше диалкилалюминийгидрида. Вследствие этого скорость отвода выделившегося олефина во время опыта должна быть значительно большей, чем в присутствии второго нелетучего олефина, который блокирует освобождающиеся связи >Al—H. При таких обстоятельствах нельзя было бы получить такие же соотношения, как [redacted] присутствии второго олефина.

Особого интереса заслуживают только что описанные аналогичные опыты с триэтилалюминием. Если кипятить 1 *экв* триэтилалюминия с 18 молями 2-этилгексена-1, то очень быстро начинается равномерное выделение этилена. Однако количество его соответствует лишь $^1/_{40}$ ч. количества пропилена, выделяющегося из трипропилалюминия при равных условиях. Это сравнение относится к начальным скоростям: время, необходимое для прохождения замещения первых 2,6% триэтилалюминия, относится ко времени, необходимому для замещения 2,6% трипропилалюминия, как 44 : 1 (ср. рис. 4, кривые I и II). Отсюда время полураспада самопроизвольного разложения триэтилалюминия соответствовало бы примерно 250 час., [redacted] вся реакция проходила бы до конца примерно за 70 дней. Поэтому такой опыт нецелесообразно проводить до конца. Сочетание триэтилалюминия с 2-этилгексеном-1 дало возможность особенно удачно (как раз благодаря медленному выделению этилена) подтвердить еще раз нечувствительность реакции к изменению концентрации олефина. Если ограничиться начальным участком кривой для той же реакционной смеси и практически для того же количества этильных групп, связанных с алюминием, то, постепенно

повышая концентрацию олефина, можно наглядно показать, что скорость выделения этилена остается при этом неизменной. Опыт проводился с кипящим раствором триэтилалюминия в октане, к которому поочередно добавлялись четыре порции 2-этилгексена-1. Общее количество связанного алюминия остается при этом неизменным; концентрация алкилалюминия постепенно уменьшалась, концентрация олефина увеличивалась. Ход опыта показан на рис. 4. Изломы на кривой соответствуют отдельным добавкам олефина. Видно, что, несмотря на повышение концентрации олефина от 1,0 до 2,8 молей, все участки кривой (после ~2 час.) остаются строго параллельными к линии, являющейся продолжением начального участка кривой. Общее превращение к концу опыта достигало 2,25%.

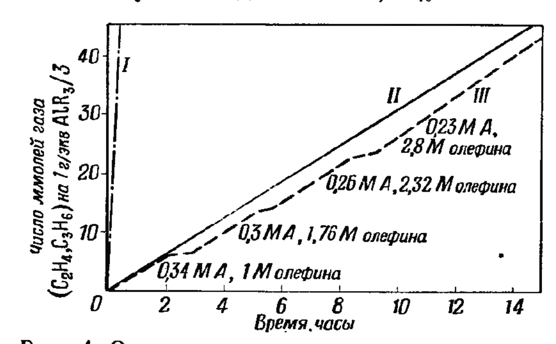


Рис. 4. Отщепление этилена от триэтилалюминия с возрастанием количества 2-этилгексена-1, $C_4H_9(C_2H_5)C=CH_2$.

Кривая *I*: 1 *экв* $Al(C_3H_7)_3$ + 18 молей C_8H_{16} при 120°; кривая *II*: 1 *экв* $Al(C_2H_5)_3$ + 18 молей C_8H_{16} при 118°; кривая *III*: $Al(C_2H_5)_3$ (*A*) + C_8H_{16} (олефин) в октане при 118°.

Закономерности равновесия, вытекающие из исследования кинетики. Приведенные выше опыты показывают, что описанную реакцию вытеснения (см. стр. 79) с препаративной точки зрения целесообразнее проводить с триизобутилалюминием, но все же это лишь один случай из многих возможных. Трипропилалюминий может быть использован для получения даже разветвленного триизооктилалюминия, только замещение будет происходить не в течение 6 час., как с триизобутилалюминием, а потребует около 30 час. Какие практические выводы можно сделать из обобщения реакции вытеснения, будет показано ниже (см. стр. 91).

В рамках данной работы интересно обсудить определенные выводы, которые можно сделать из кинетических опытов для оценки положений равновесия, не измеренных еще до сего времени точно.

Вышеприведенные результаты измерений подтвердили, что этилену (среди других олефинов) и соответственно триэтилалюминию по сравнению с его высшими гомологами с прямой цепью принадлежит особое место. Разложение

$$C_2H_5al \longrightarrow alH + C_2H_4$$

протекало почти в 44 раза медленнее, чем разложение

$$C_3H_7al \longrightarrow alH + C_3H_6$$

или

$$RCH_2CH_2al \longrightarrow RCH{=}CH_2 + alH.$$

Это число 44 должно совпадать по крайней мере по порядку величины с константой равновесия ($K_{\ddot{A},P}$) реакции вытеснения

$$CH_2{=}CH_2 + C_3H_7al \rightleftarrows CH_2{=}CHCH_3 + C_2H_5al.$$

Это легко показать следующим образом. Равновесие, как упомянуто выше, рассматривается как сочетание двух равновесий разложения

$$C_2H_5al \underset{{}^{\ddot{a}}K}{\overset{{}^{\ddot{a}}_{z}K}{\rightleftarrows}} C_2H_4 + alH \quad \text{и} \quad C_3H_7al \underset{{}^{p}_{a}K}{\overset{{}^{p}K}{\rightleftarrows}} C_3H_6 + alH.$$

Индексы констант K означают:

$\ddot{a}$ — этилен или этил, p — пропилен или пропил, z — разложение, a — присоединение.

Существует следующее отношение:

$$K_{\ddot{A},P} = \frac{{}^{\ddot{a}}_{a}K}{{}^{\ddot{a}}_{z}K} : \frac{{}^{p}_{a}K}{{}^{p}_{z}K} \quad \text{или, так как} \quad {}^{p}_{z}K = 44\,{}^{\ddot{a}}_{z}K,$$

$$K_{\ddot{A},P} = \frac{{}^{\ddot{a}}_{a}K}{{}^{\ddot{a}}_{z}K} : \frac{{}^{p}_{a}K}{44\,{}^{\ddot{a}}_{z}K} = 44\,\frac{{}^{\ddot{a}}_{a}K}{{}^{p}_{a}K}.$$

Неизвестными здесь являются обе константы скорости присоединения этилена или пропилена к alH, ${}^{\ddot{a}}_{a}K$ и ${}^{p}_{a}K$. Скорость присоединения alH к олефинам, как всегда оказывалось, является определенных границах характерной для данной группы, т. е. олефины аналогичного строения имеют константы реакции одного порядка. В этом смысле этилен пропилен не являются олефинами одинакового строения, поэтому следует учитывать различие между ${}^{\ddot{a}}_{a}K$ и ${}^{p}_{a}K$. Из многочисленных опытов известно, что этилен реагирует с той же скоростью или большей, чем пропилен, т. е. справедливы выражения

$$ {}^{\ddot{a}}_{a}K \geqslant {}^{p}_{a}K \quad \text{и} \quad K_{\ddot{A},P} \geqslant 44.$$

Таким образом, приведенная выше последовательность сродства олефинов к связи

$$\underset{I}{CH_2{=}CH_2} > \underset{II}{R{-}CH{=}CH_2} > \underset{III}{R_2C{=}CH_2}$$

может быть выражена количественно. При участии в реакции равных количеств олефинов различных типов (в большом избытке) alH присоединяется в 40—50 раз чаще к олефинам типа II, чем к олефинам типа III, и минимум в 40—50 раз чаще к олефинам типа I (этилен), чем к олефинам типа II. Особое место, принадлежащее этилену в реакциях вытеснения, подтверждается тем самым еще раз.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ОСУЩЕСТВЛЕНИЕ РЕАКЦИИ ВЫТЕСНЕНИЯ

Из предшествовавшего раздела следует, что возможен полный взаимный переход одного алкилалюминия в другой при соответствующей реакции с олефином. В действительности так и есть; здесь будет приведен характерный пример взаимного превращения трипропилалюминия в тригексилалюминий и наоборот.

При нагревании три-*н*-гексилалюминия до 150° и пропускании через него (в циркуляционной аппаратуре) интенсивного тока пропилена выделяется гексен-1 и небольшое количество трипропилалюминия. Если конденсировать фракцию, кипящую выше пропилена, и удалять ее из газового потока, то через определенное время (см. ниже, стр. 111) весь исходный продукт превратится в трипропилалюминий и гексен-1. Скорость выделения гексена может быть увеличена путем повышения температуры реакции до 170—180°; однако в этом случае становятся заметными определенные побочные реакции.

Наоборот, если нагревать до 150° трипропилалюминий и пропускать через него предварительно нагретые пары гексена-1, то сразу же начинает выделяться пропилен, и остаток после реакции содержит три-*н*-гексилалюминий. Превращение длится 3 часа 15 мин. и на 1 моль трипропилалюминия расходуется 23 моля гексена. Так как гексен легко конденсируется, а пропилен, являясь газом, легко улетучивается и может затем улавливаться, то можно в зависимости от направления реакции, применяя одну и ту же пробу олефина, группу alH присоединять к пропилену или к гексену-1. Избранный здесь метод проведения опыта (в токе газа или пара) является очень существенным для плавного хода реакции: при температуре 150°, необходимой для быстрого вытеснения, в реакционной смеси не должно быть значительного количества свободных олефинов. В противном случае стимулировались бы побочные реакции, в особенности димеризация (см. стр. 173). Вместо пропилена для выделения гексена из тригексилалюминия можно использовать также этилен; однако в этом случае образуется некоторое количество октена-1 (см. стр. 151). Обратная реакция — образование тригексилалюминия из триэтилалюминия — вследствие особенных свойств этилена сложнее.

Перенос реакционноспособной металлорганической группы от одного олефина к другому имеет значение в ходе превращения этилена в высшие α-олефины в присутствии алюминийтриалкилов в качестве катализаторов. Скорость описанной выше реакции вытеснения увеличивается незначительно в присутствии катализатора вследствие самопроизвольного протекания ее при высокой температуре и может быть использована для «антистатистической» полимеризации, дающей узкую кривую распределения [7]. Подробнее этот вопрос здесь рассматриваться не будет. Следует сказать лишь о вытеснении, катализируемом никелем [7]. В присутствии следов коллоидального никеля (0,1%) равновесие реакции вытеснения быстро устанавливается уже при температуре на 100° ниже, чем без катализатора. Характер действия никеля еще не выяснен. Возможно, он ускоряет действительную реакцию вытеснения (при двойных столкновениях) типа

$$R\,(I)\,al + \text{Олефин}\,(II) \longrightarrow R\,(II)\,al + \text{Олефин}\,(I),$$

при которой диалкилалюминийгидрид не является посредником. Этот вопрос должен быть подробнее изучен. Здесь следует привести описание опыта, при котором никель уже при комнатной температуре способствует установлению обратимого равновесия между высшим алюминийтриалкилом и пропиленом, с одной стороны, и трипропилалюминием и высшим олефином — с другой.

При этом высший триалкилалюминий, полученный из триэтилалюминия и этилена (реакцию см. ниже, стр. 151), со средним числом атомов углерода в алкильном радикале, равном 5,33, реагирует в автоклаве с 1,7 или 3,5 молями жидкого пропилена при +20° в присутствии 0,5% ацетилацетоната никеля (который при этом восстанавливается до металлического никеля). Состав смесей легко можно установить из соотношения олефин : парафин в жидких продуктах гидролиза (см. стр. 111). Оказалось, что через час установилось состояние равновесия, которое больше не изменялось при стоянии. Оно соответствовало 61 или 81% свободного олефина (не считая пропилена) в смеси. Отсюда можно вычислить константу равновесия реакции

$$C_3H_7al + RCH{=}CH_2 \rightleftarrows C_3H_6 + RCH_2CH_2al.$$

Она равна 0,88, т. е. близка, как и следовало ожидать, к 1 (см. выше, стр. 81).

В том случае, если в течение 65 час. пропилен постепенно будет выводиться из автоклава, реакция полностью проходит в обратном направлении.

Время, часы	0	10	18	38	65	146
α-Олефин > C_3, *моль/л*	3,9	0,66	0,53	0,24	0,1	0,1
β-Олефин, *моль/л*	—	0,21	0,33	0,38	0,38	0,18

Наряду с этим происходит некоторое смещение двойной связи в сторону β-олефина, ускоряемое никелем. Однако это не имеет значения; существенно большее значение имеет исчезновение α-олефина.

РЕАКЦИЯ ОБМЕНА АЛКИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

При смешении двух различных алюминийалкилов, кроме самопроизвольного выделения олефина и обмена олефинов, возможен также обмен алкильными группами

$$AlR_3\,(I) + AlR_3\,(II) \rightleftarrows AlR_2\,(I)\,H + AlR_2\,(II)\,H + \text{Олефин}\,(I) +$$
$$+ \text{Олефин}\,(II) \rightleftarrows AlR_2\,(I)(R)\,II + AlR_2\,(II)\,R\,(I).$$

Это значит, что в конце концов должно установиться состояние, при котором в смеси присутствуют все четыре возможных алюминийтриалкила. Обмен алкильными группами через обмен олефинами может происходить с увеличивающейся скоростью, как известно из описанных выше опытов, лишь при температуре около 100°. Однако можно доказать, что при смешении двух различных алюминийтриалкилов уже при комнатной температуре практически моментально происходит такой обмен алкильными группами. Следовательно, должен существовать еще другой механизм реакции, по которому алкильные группы просто меняются местами без промежуточного образования олефинов.

Едва ли будет ошибкой считать, что существуют ассоциированные формы алюминийтриалкилов, способствующие обмену. Безразлично, написать ли равновесие ассоциации, как уравнение

$$2AlR_3 \rightleftarrows \left[R_2Al\right]^{\delta+} \begin{bmatrix} R & R \\ & Al & \\ R & R \end{bmatrix}^{\delta-}$$

или, как

$$2AlR_3 \rightleftarrows R_2Al \overset{\cdot\cdot R \cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot R \cdot\cdot}{\quad}} AlR_2$$

(пунктир означает связи с электронной недостаточностью). В каждом случае алкильные группы, принадлежащие второй молекуле триалкилалюминия, связаны также с первой, что должно

привести к обмену алкилами при равновесии ассоциация — деассоциация (Entassoziation).

Многочисленные безуспешные попытки получить индивидуальный смешанный триалкилалюминий привели к убеждению, что такого рода обмен алкильными группами должен существовать. Высказанные ранее предположения [3, 8] при тщательной проверке не подтвердились. В определенных случаях для образования в смесях алюминийтриалкилов с разными радикалами имеются благоприятные условия (см. стр. 130); индивидуальных, т. е. отгоняющихся из смесей смешанных алюминийтриалкилов, очевидно, не существует. Во всяком случае, это относится к соединениям, имеющим три насыщенных алкильных радикала, связанных с алюминием. Если же хотя бы один радикал — винил, или замещенный винил, или даже алкинильная группа связаны с Al (т. е. Al находится непосредственно у C=C или C≡C), то это значит, как уже давно определил Вильке, что смешанные типы устойчивы и, поскольку они не претерпевают изменений иного рода, перегоняются как индивидуальные соединения (см. гл. XVI, стр. 283) *.

Наличие быстрого обмена алкильными группами подтверждается двумя факторами.

1. Триизобутилалюминий практически мономолекулярен и, благодаря тому что затвердевает при удобной для работы температуре, пригоден как криоскопический растворитель. Триизооктилалюминий также мономолекулярен (в бензоле). В триизобутилалюминии кажущийся молекулярный вес триизооктилалюминия сразу же после смешения оказался равным как раз $^1/_3$ действительного. Подобный же результат был получен при растворении другого, также полностью мономолекулярного триалкилалюминия (типа тринеопентилалюминия) в триизобутилалюминии. При избыточном количестве одного из алюминийтриалкилов обмен алкилами должен происходить почти исключительно по уравнению

$$AlR_3 + 2Al\,(C_4H_9)_3 \longrightarrow 3Al\,(C_4H_9)_2\,R,$$

т. е. каждая внесенная в раствор молекула другого вещества тотчас же дает три новые молекулы.

То, что такой обмен происходит также с названными алюминийтриалкилами, которые в бензоле мономолекулярны, находится, как кажется на первый взгляд, в противоречии с развитым выше представлением о механизме обмена. Однако было

* На XVII конгрессе Международного союза по чистой и прикладной химии (Мюнхен, 31/VIII 1959 г.) Пино (г. Пиза) сообщил об алюминийтриалкилах с оптическими активными 2-метилбутил-1-радикалами [9а]. Свойства этого вещества не оставляют сомнений в существовании двух различных типов реакции обмена — обмена олефинами и обмена алкильными радикалами. Исследования Штейделя и Циглера были опубликованы несколько ранее [9б].

установлено, что тенденция к ассоциации у этих алюминийтриалкилов с α-разветвленными радикалами исчезает не полностью, а лишь очень сильно ослаблена. Нейман (частное сообщение) недавно обнаружил незначительную ассоциацию триизобутилалюминия в циклогексане при температуре застывания.

2. Другое, правда, косвенное, но также очень убедительное доказательство существования быстрого обмена алкильными группами уже при низкой температуре дают исследования Кёстера и Бруно (см. стр. 113). По их данным, при температуре до 100° у бортриалкилов не наблюдается никакого обмена алкильными группами; также устойчивы и смешанные боралкилы. Алюминийалкилы и боралкилы в смеси, напротив, мгновенно обмениваются уже при 0° алкильными радикалами, что ведет к полному равновесному распределению в случае аналогичных радикалов. Может быть, к двум членам следующего ряда целесообразно прибавить третий — смесь бор- и алюминийтриалкилов

Бортриалкилы	Алюминийтриалкилы	Смесь бор- и алюминийтриалкилов
Отсутствие обмена	Обмен	Обмен
Отсутствие ассоциации	Ассоциация	Смешанная ассоциация?

Предполагаемое наличие ассоциации указано в последней строке третьей графы. Кажется приемлемым предположение о существовании определенной тенденции бортриалкилов и алюминийтриалкилов к смешанной ассоциации (которая однозначно не может быть доказана криоскопическим методом).

Обменные реакции рассмотренного здесь типа подробно описаны Калингаертом и сотрудниками [10а — 10к], например, реакции между различными тетраалкилами свинца или между алкильными соединениями свинца и ртути. Однако все эти реакции требуют присутствия катализаторов (в особенности $AlCl_3$). Обмен здесь стимулируется, по-видимому, обменом местами галоида и алкильной группы. Насколько известно, этот обмен ни в одном из случаев не происходит мгновенно при комнатной температуре [10е].

Описанные авторами данной статьи реакции обмена отличаются своей необыкновенно высокой скоростью в отсутствие какого бы то ни было катализатора. В этом они аналогичны реакциям, описанным Шленком и Хольтцем [11]:

$$2LiC_2H_5 + HgR_2 \rightleftarrows 2LiR + Hg(C_2H_5)_2,$$

где R = CH_3 или C_6H_5. Предполагается, что при этом образуются комплексные промежуточные соединения по реакциям типа

$$LiR' + HgR_2 \rightleftarrows Li[HgR_2R'] \rightleftarrows LiR + HgRR'.$$

Известны комплексные соединения для цинка, относящегося

к той же группе периодической системы. В реакциях обмена по Шленку и Хольтцу из реакционной смеси выпадает кристаллический метил- или фениллитий, в то время как оба исходных компонента и второй продукт реакции находятся в растворе, т. е., если комплексное соединение не очень устойчиво, равновесие нарушается вследствие выпадения плохо растворимого продукта и реакция протекает в нужном направлении. Прежние наблюдения Шленка и Хольтца совпадают с современными представлениями, в которых существенная роль отводится промежуточному образованию комплексных соединений в ходе обменной реакции.

Обсуждением процессов обмена выясняется лишь общее представление о реакциях алюминийтриалкилов. Следует заметить, что реакции обмена приобретают большое значение в связи с неизвестным до сих пор каталитическим действием алюминийтриалкилов. Эти продукты вследствие обмена алкильными группами и благодаря своей особой реакционной способности могут влиять на другие вещества, которые не обладают такой реакционной способностью (или обладают, но не так ярко выражено). Это относится в особенности к реакциям вытеснения и достройки диалкилалюминиевых соединений типа галоген $\cdot Al(C_nH_{2n+1})_2$ и $ROAl(C_nH_{2n+1})_2$, которым эти реакции не свойственны. При добавлении небольшого количества триалкилалюминия к названным диалкилалюминиевым соединениям эти реакции тотчас же становятся возможными. Об этом подробно будет изложено в гл. XI (см. стр. 208).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Равновесие разложения (по данным Штёйделя)

В зависимости от поставленной цели применялись различные приемы проведения опытов, которые дальше будут обозначаться как «ампульные методы» и «опыты с отбором пробы». В первом случае ряд маленьких ампулок заполняют из запасного сосуда (например, триизобутилалюминием или смесью 1 : 1 R_2AlH + + олефин) в атмосфере чистого аргона* и нагревают в термостате. Затем их быстро охлаждают до —80°. Дальнейшие аналитические определения могут производиться при комнатной температуре. В зависимости от характера вещества работу проводят либо в запаянных, либо в открытых ампулах. Последние представляют собой трубки Шленка различной величины с краном на конце бокового отвода и притертой к горлышку пробкой.

* Можно применять азот; применение аргона целесообразнее благодаря его большей плотности и обусловленного этим лучшего защитного действия.

7 Зак. 2658.

При опытах с отбором пробы большее количество исследуемого вещества нагревают в многогорлой колбе в термостате. Колба снабжена тонкой сифонной трубкой, на внешний конец которой надевают отрезок полихлорвиниловой трубки с зажимом, а также вертикальным холодильником, через верхнюю часть которого с помощью Т-образной трубки пропускается медленный ток аргона, проходящего через счетчик пузырьков, наполненный минеральным маслом. Так можно вытеснить воздух, не пропуская над исследуемой жидкостью газа в течение длительного времени. Для отбора пробы при помощи аргона в колбе создают небольшое избыточное давление, открывают кран на сифоне, дают жидкости стечь и собирают пробу в сильно охлажденные ампулы в атмосфере аргона.

Анализ проб состоит в определении содержания гидрида и, в случае необходимости, определении общего содержания алюминия. Концентрации, если отбирают навеску, в большинстве случаев выражают в пересчете на 1 *моль/кг*, что достаточно для вычисления степени диссоциации. Для определения гидрида сначала применяли метод Гофмана и Шомбурга [12] (по полосе Al—H при 1753 $см^{-1}$ в инфракрасном спектре после добавления триэтиламина), позднее — гораздо более быстрый спектрофотометрический метод Боница и Неймана в видимой части спектра (см. гл. IV, стр. 34) с изохинолином как вспомогательным веществом и бензальанилином.

Предварительные опыты показали, что при 80° через 12 час. в пробах не происходит никаких изменений. Для достоверности в большинстве случаев нагревание производилось в течение 15 час. до наступления равновесия, также и при более высоких температурах опыта — до 120°. Из этих опытов можно заключить, что при быстром охлаждении опасности нежелательного смещения равновесия не существует, так как процессы протекают слишком медленно.

Растворители (ксилол, нонан) перед употреблением некоторое время нагревали с комплексным соединением 1 : 1 $K[Al(C_2H_5)_3F]$, отгоняя их затем под вакуумом. Этот метод более быстрый, чем «циркуляционная перегонка» над сплавом калия с натрием в аппаратуре, предложенной Шуппом и Мекке [13]. Устранение малейших следов влаги и кислорода особенно важно при опытах с сильно разбавленными растворами. Таким же способом очищают олефины, тщательно прогревая под вакуумом и затем наполняя чистым аргоном применяемые стеклянные сосуды.

Триизобутилалюминий. Мол. вес 198, т. е. концентрация 5 *моль/кг.* Препарат содержит 0,9% $(C_4H_9)_2AlH$. В каждой из четырех запаянных ампул содержится по 25 *г* вещества, время нагрева — 15 час. Из ампул отбирают пробы, обрабатывают

точно по методу Неймана (см. выше) и определяют содержание гидрида с бензальанилином как с вспомогательным веществом.

Температура, °С	80	100	120	140
AlR_2H				
вес. %	8,4	9,0	9,9	11,6
моль/кг	0,59	0,63	0,70	0,82
α	0,118	0,124	0,140	0,163

Три-(2, 4, 4-триметилпентил)-алюминий, полученный из диизобутилена. Относящаяся к нему равновесная система была тщательно исследована. Здесь может быть дан лишь один выборочный опыт. Полный обзор результатов дан в общей части.

Установление двухстороннего равновесия:

а) Опыт с отбором пробы: 39,7 *г* R_2AlH (95%) = 0,1485 моля R_2AlH (чистого), 17,5 *г* α-диизобутилена (98%) = 0,153 моля α-олефина (чистого) ([органический алюминий (100%)], соответствует 2,59 *моль/кг* Al) нагревают в течение 12 час. до 100°. $[R_2AlH]$ = 0,75 *моль/кг* (инфракрасная спектрометрия); α = 0,29.

б) Опыт с открытыми ампулами: AlR_3 (94%), мол. вес 366, т. е. концентрация 2,59 *моль/кг*, нагревают в течение 12 час. до 100° $[R_2AlH]$ = 0,69 *моль/кг* (изохинолиновый метод); α = 0,27.

Это совпадение значений α (0,29 и 0,27) вполне удовлетворительное, учитывая, что в случаях а и б применялись совершенно различные методы определения.

Влияние температуры проверяли опытом с отбором пробы. Время установления равновесия сначала и после каждого изменения температуры — 12 час. Результаты, приведенные в табл. 1 (см. стр. 73), были получены при анализе смеси 58,9 *г* R_2AlH (95%) = 0,220 моля (чистого), 26,0 *г* α-диизобутилена (98%) = = 0,227 моля α-олефина (чистого) и 188 *г* ксилола.

Влияние избытка олефина проверялось в основном опытами с отбором пробы, так как почти во всех случаях дополнительно определялось влияние температуры. Измерения, приведенные в табл. 2 (см. стр. 73), проводились при 100° на реакционных смесях, приведенных в табл. 5.

Серия опытов, приведенных в табл. 3, была проведена аналогично опытам, описанным выше.

Влияние разбавления. Опыты (кривая *A*, рис. 1, *a*, стр. 75) были проведены с триалкилалюминием, полученным из диизобутилена при 100° (метод ампул). Величины взятых проб и содержание гидрида в них приводятся в табл. 6.

Три-(2-этилгексил-1)-алюминий, полученный из 2-этилгексена-1. Было сделано лишь несколько измерений для системы R_2AlH/олефин в соотношении 1 : 1, которые дали значение α = 0,09 (см. табл. 4, стр. 78).

Таблица 5

95% R_3AlH		98% α-диизобутилен		Ксилол, г	Содержание Al в алюминийорганическом соединении [а)], моль/кг
[redacted]	ммоли	[redacted]	ммоли		
58,9	220	26	227	188	0,810
25,4	95	15	128	69,3	0,865
32,1	120	27,7	235	78,3	0,868
21,0	78,5	83 (85%)	630	—	0,754

[а)] Вычислено [redacted] навесок.

Три-(2-бутилоктил-1)-алюминий, полученный из 2-бутилоктена-1 (димерного α-гексена). Основная смесь состояла из 26,78 *г* R_2AlH (95%) = 0,0694 моля и 12,64 *г* 2-бутилоктена-1 (93% $H_2C{=}C\langle$ по инфракрасному спектру) = 0,0698 моля. Пробы нагревались по 15 час. до 100°. Значения *v* и [redacted] соответствуют ряду точек кривой *B* (рис. 1, *б*).

Таблица 6

AlR_3		Ксилол, г	Содержание Al в алюминийорганическом соединении, моль/кг	*v*, л/моль [а)]	$[R_2AlH]$, моль/кг	α
г	ммоли					
8,02	20,08	—	2,59	0,5	0,69	0,27
10,48	27,1	9,67	1,35	0,92	0,38	0,28
4,95	12,8	14,14	0,674	1,85	0,22	0,32
3,30	8,53	29,40	0,261	4,75	0,091	0,35
1,64	4,25	31,05	0,130	9,60	0,050	0,38
0,855	2,21	31,81	0,068	18,50	0,027	0,40

[а)] В первом приближении принимают 1 [redacted] = 1250 *мл*.

Аналогичный ряд опытов был проведен также с нонаном вместо ксилола. Результаты практически такие же: $\alpha_{v=0,7} = 0,127$, $\alpha_{v=13,5} = 0,157$. Вероятно, нет никакого объяснения некоторой зависимости величины α от разбавления для ксилола, связанной, по-видимому, с ароматическим характером ксилола как растворителя (табл. 7).

Алюминийтриалкилы, полученные из 2-гексилдецена-1 (димерного α-октена) и 2-нонилтридецена-1 (димерного α-ундецена). Количественное отщепление этих довольно высококипящих олефинов от молекулы соответствующих алюминийтриал-

Таблица 7

Основная смесь		Ксилол, г	Содержание Al в алюминийорганическом [redacted]оединении, моль/кг	*v*, л/моль [а)]	$[R_2AlH]$, моль/кг	α
г	ммоли					
10,62	18,7	—	1,76	0,71	0,227	0,129
10,56	18,6	9,55	0,925	1,34	0,125	0,135
5,40	9,5	15,22	0,460	2,70	0,067	0,145
4,41	7,77	28,67	0,235	5,30	0,036	0,153
1,98	3,48	29,38	0,110	11,40	0,018	0,164

[а)] 1 *кг* = 1250 *мл*.

килов с образованием диалкилалюминийгидрида связано с некоторыми затруднениями.

При слишком длительном выдерживании соответствующих диалкилгидридов [redacted] высоком вакууме при 120° может начаться разложение. Поэтому [redacted] опытах применялись смеси сырых продуктов. Судя по данным анализов, алюминийорганическое соединение, полученное из 2-гексилдецена-1, содержало 81 вес. % R_2AlH, 14 вес. % AlR_3 и 5% неактивного окисленного алюминийорганического соединения (R_2AlOR); соединение, полученное из 2-нонилтридецена-1, содержало: 31 вес. % R_2AlH, 62 вес. % AlR_3, 3% окисленного алюминийорганического соединения и 2% олефина (с двойной связью [redacted] середине цепи). Для установления равновесия в каждом случае к гидриду добавляли эквивалентное количество олефина.

Диалкилалюминийгидриды, полученные из камфена [redacted] β-пинена. Хорошо кристаллизующийся, плавящийся при температуре > 120° диалкилалюминийгидрид, полученный из камфена, трудно выделить [redacted] твердом состоянии; с небольшим количеством толуола он легко расплывается. Для реакции применяли смесь 106 *г* гидрида и 76 *г* толуола. Содержание алюминия в пересчете на вещество без толуола составляет около 8,96% (вычислено 8,94). Активность достигала 94%. Диалкилалюминийгидрид, полученный из β-пинена, не кристаллизуется, однако при комнатной температуре образует очень вязкую стеклообразную массу. При разбавлении этой массы ксилолом получается более удобная в обращении жидкость (на 149 *г* вещества 60 *г* ксилола). Содержание алюминия достигало теоретического значения, активность была равна 95%.

Определение молекулярного веса алюминийорганических соединений (см. стр. 72 и 85). Аппаратура для криоскопии веществ, чувствительных к воздуху, уже неоднократно была

описана в литературе. Особенно подходящим оказался прибор, показанный на рис. 5. Внутренний сосуд снабжен насадкой с краном на конце для ввода аргона и второй насадкой для ввода вещества. Вторая насадка надевается при помощи шлифа, благодаря чему легко избежать попадания в сосуд смазки при введении пробы, чем в том случае, если бы она входила во втулку. Вещество загружают в стеклянной ампулке или вводят при помощи пипетки. Последний способ в определенных случаях удобнее, но вес внесенного количества определяется при этом менее точно. Ввод для загрузки устроен так, что вводимая пипетка может доходить до поверхности растворителя. В случае если берут навеску вещества в ампулке, последнюю разбивают в закрытом сосуде стеклянной палочкой *1*, вставленной в пробку рядом с термометром Бекмана. Палочку смазывают силиконовой смазкой, благодаря чему ее легко двигать вверх и вниз. Хорошее перемешивание во время определения обеспечивается магнитной мешалкой *2*. После определения термометр Бекмана (также легко скользящий в пробке) несколько приподнимают и, создавая небольшое давление, аргоном выдавливают раствор через тонкую трубку. После этого прибор, совершенно сухой и не содержащий воздуха, готов для нового опыта.

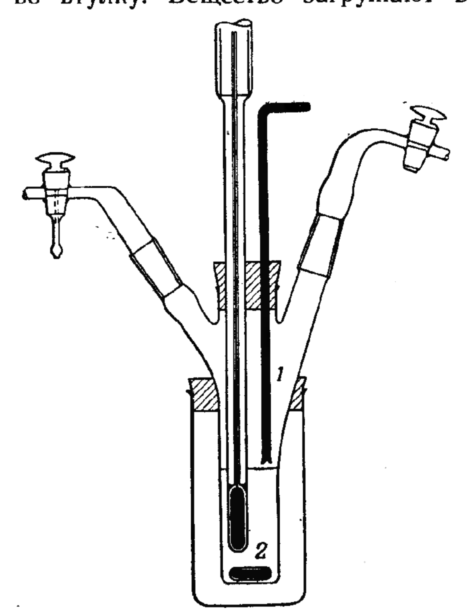


Рис. 5. Прибор для криоскопического определения молекулярного веса веществ, чувствительных к воздуху.

Этот же прибор служит также для измерений в фенантрене. Фенантрен (очень чистый) предварительно перегоняют под вакуумом в серповидной колбе, хранят в атмосфере аргона и загружают в расплавленном состоянии.

Принятые обозначения: молекулярный вес (измеренный) — M, вычисленный по формуле — m, степень ассоциации — $M/m = f$. Криоскопические измерения в бензоле ($k = 5{,}07$) или фенантрене ($k = 12$).

Алюминийтриалкилы. $Al(изо\text{-}C_4H_9)_3$ ($m = 198$): 0,395 или 0,392 г на каждые 13,2 г бензола, $\Delta t = 0{,}696$ или $0{,}680°$; 0,764 или 0,772 *г* соответственно в 18,25 или 18,75 *г* фенантрена, $\Delta t = 2{,}30$ или $2{,}24°$;

M (в бензоле) 218 или 223, $f = 1{,}1$ (т. е. ~ 1);

M (в фенантрене) 423 или 431, $f = 1{,}1$ (т. е. ~ 1).

$Al[CH_2CH(CH_3)CH_2C(CH_3)_3]_3$ ($m = 336$): 0,715 или 0,780 в на каждые 22 *г* бензола, $\Delta t = 0{,}407$ или $0{,}448°$; 0,759 или 0,754 *г* в 15,5 или 17,08 *г* фенантрена, $\Delta t = 1{,}39$ или $1{,}23°$;

M (в бензоле) 405 или 401, $f = 1{,}1$ (т. е. ~ 1);

M (в фенантрене) 423 или 431, $f = 1{,}1$ (т. е. ~ 1).

Увеличение в обоих последних случаях значения f на 10% объясняется систематической ошибкой, так как $f = 1{,}1$ измерено одинаково в бензоле и в плавящемся на 100° выше фенантрене. Позднейшие более точные измерения Гофмана (см. ниже) дали точно 1.

Диалкилалюминийгидриды. $Al(C_2H_5)_2H$ ($m = 86$): 0,736, 0,732 или 0,734 *г* на каждые 22 *г* бензола, $\Delta t = 0{,}640$, $0{,}665$ или $0{,}653°$; 0,763 *г* в 18,85 *г* фенантрена, $\Delta t = 1{,}75°$;

M (в бензоле) 265, 254 или 265, $f = 3{,}0$;

M (в фенантрене) 278, $f = 3{,}2$ (т. е. ~ 3).

$Al(н\text{-}C_4H_9)_2H$ ($m = 142$): 0,732 или 0,732 на каждые 22 *г* бензола, $\Delta t = 0{,}335$ или $0415°$; 0,765 или 0,758 *г* в 17,96 или 18,16 *г* фенантрена, $\Delta t = 1{,}12$ или $1{,}12°$;

M (в бензоле) 438 или 407, $f = 3{,}0$;

M (в фенантрене) 457 или 448, $f = 3{,}2$ (т. е. ~ 3).

$Al(изо\text{-}C_4H_9)_2H$ ($m = 142$): 0,790, 0,717 или 0,400 *г* в 13,2, 22,0 или 13,2 *г* бензола, $\Delta t = 0{,}676$; 0,385 или $0{,}344°$; 0,593 или 0,391 *г* на каждые 17,5 *г* фенантрена, $\Delta t = 1{,}21$ или $0{,}71°$;

M (в бензоле) 449, 429 или 447, $f = 3{,}1$;

M (в фенантрене) 337 или 359, $f = 2{,}45$.

$Al[CH_2CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_3]_2H$ ($m = 254$): 0,214 *г* в 13,2 *г* бензола $\Delta t = 0{,}150°$; 0,721 *г* в 17,0 *г* фенантрена, $\Delta t = 0{,}930°$;

M (в бензоле) 548, $f = 2{,}2$ (предположительно 2); M/(в фенантрене) 548, $f = 2{,}2$ (предположительно 2).

Решающее значение имело определение молекулярного веса диизобутилалюминийгидрида в триизобутилалюминии, взятом в качестве растворителя. Оказалось, что измерения в триизобутилалюминии как растворителе [несмотря на то, что он по точке плавления (+6°) находится в удобном для работы температурном интервале] в обычных аппаратах Бекмана сопряжены с большими трудностями и поэтому практически невозможны. Так как растворитель недостаточно быстро закристаллизовывается, обычно быстрый подъем температуры после начала кристаллизации не наблюдается и точно определить правильную величину Δt невозможно. Благодаря использованию нового прин-

ципа Гофманом было разработано новое приспособление для криоскопии, с помощью которого была определена криоскопическая постоянная триизобутилалюминия, равная 5,07, найден молекулярный вес диизобутилалюминийгидрида [redacted] триизобутилалюминии, равный 147—148 (вычислен 142). Определения молекулярных весов других диизоалкилалюминийгидридов в триизобутилалюминии особого смысла не имели, так как результаты не могли быть правильными из-за обмена алкильными группами (см. выше, стр. 94). Для определения молекулярного состояния гидрида [redacted] триалкилалюминии можно применять только пары веществ с одинаковыми алкильными группами.

Равновесие [redacted] (Ларбиг)

Система н-α-октен — 2-этилгексен-1 (изооктен) — алюминийгидрид [redacted]

Применявшийся 2-этилгексен-1 был получен путем тщательной дистилляции на насадочной колонне высотою 1 *м* (2×2 *мм* — проволочные спирали) при флегмовом числе 15 : 1 из уже индивидуального сырого димера α-бутилена [полученного с $Al(C_4H_9)_3$ [redacted] качестве катализатора, см. ниже]; т. кип. 119,5—119,8°, n_D^{20} 1,4151. Инфракрасный анализ (измерение при 890 $см^{-1}$) показал наличие 6,13 *моль/л* α-разветвленного олефина. На основании значений плотности (d_4^{20} 0,7258) [redacted] молекулярного веса была вычислена для 100%-ного 2-этилгексена-1 величина 6,48 *моль/л*, т. е. 95%-ный продукт, и остаток, согласно инфракрасному измерению при 967 $см^{-1}$, содержит 2,7% *транс*-олефина с двойной связью в середине цепи. Небольшой процент примесей в данном случае допускается.

Применявшийся *н*-α-октен очищался тщательной перегонкой сырого продукта крекинга по Фишеру — Тропшу; т. кип. 121,1—121,2°, n_D^{20} 1,4089. По инфракрасному анализу (измерение при 910 $см^{-1}$) он содержал 96,8% *н*-α-октена (6,17 *моль/л* *н*-α-олефина). Остаток здесь также состоял из *транс*- и *цис*-олефинов с двойной связью в середине.

Соответствующие алюминийтриалкилы были получены с большой тщательностью из этих олефинов [redacted] триизобутилалюминия по методу вытеснения.

Триизооктилалюминий. Найдено Al 7,37; 7,43%; вычислено Al 7,37%; активность 98%. Он не содержит гидрида и свободного олефина.

Три-н-октилалюминий. Найдено Al 7,28; 7,20%; вычислено Al 7,37%; активность 98,8%.

[redacted] Здесь лишь формально третьим компонентом назван алюминийгидрид. Конечно, речь идет о соответствующем алюминийтриалкиле.

Установление двустороннего равновесия (см. рис. 2, стр. 83). Для опытов по установлению двустороннего равновесия применяют прибор, состоящий из трехгорлой колбы на шлифах, снабженной мешалкой, термометром и насадкой. Конец холодильника присоединен через тройник к аргоновой линии.

Обе опытные смеси состояли из: А) 200 *г* = 1,8 моля изооктена, 43,8 *г* = 0,12 моля три-*н*-октилалюминия; Б) 160 *г* = = 1,44 моля изооктена, 40 *г* = 0,36 моля *н*-α-октена, 43,8 *г* = = 0,12 моля триизооктилалюминия. Объем каждой из этих смесей составлял 333,8 *мл*, т. е. [олефин] = 5,4 *моль/л*. Смеси кипятили с обратным холодильником. Содержание *н*-α-октена [redacted] флегме определялось время от времени путем измерения интенсивности полосы 910 $см^{-1}$ инфракрасного спектра. При этом оказалось целесообразным подавлять близлежащую полосу 890 $см^{-1}$ α-разветвленного олефина путем внешней компенсации. Результаты приведены на рис. 2. Правильность полученных значений была проверена на контрольных смесях.

Определение констант равновесия. В описанных выше параллельных опытах конечная концентрация *н*-α-октена была 0,27 *моль/л* (ср. рис. 2), конечная концентрация *изо*-олефина = = [олефин] — [*н*-α-олефин] = 5,4 — 0,27 = 5,13 *моль/л*. Таким образом, соотношение [*изо*-олефин] : [*н*-α-олефин] = 5,13 : 0,27 = 19. После установления равновесия смесь охлаждали. Из смеси А отбирали 113,7 *г*. отгоняли олефины при 40° и 0,1 *мм* рт. ст. Отгон содержал такое же количество *н*-α-олефина, как и пробы из флегмы. Остаток, совершенно не содержащий олефинов, без доступа воздуха, медленно при перемешивании добавляли по каплям [redacted] охлажденную 5 н. серную кислоту. Так, из смеси А получено 17,9 *г* = 93,4% октана. Газовая хроматограмма (полученная на колонне высотой 2 *м* диизононилового эфира фталевой кислоты на стерхамоле при 70° и токе гелия 150 *мл*/1 мин.) показала две четко разделенные полосы *н*-октана и 3-метилгептана. Количественное определение путем планиметрирования показало наличие 67,69 *н*- и 32,4% *изо*-углеводорода. Смесь Б состояла также из 64,8% *н*- и 35,3% *изо*-углеводорода. Для контрольных смесей чистых компонентов подобного состава [redacted] тех же условиях были найдены правильные значения соотношений [*изо*-олефин] : [*н*-олефин] = 19 и [*н*-alR] : [изо-alR] = 2 константа равновесия оказывается равной ~40 (см. выше, стр. 84).

Система изогексадецен — пропилен — алюминийгидрид

а) Приготовление основной смеси. Изогексадецен [$CH_2 = C(C_6H_{13})C_8H_{17}$] был приготовлен путем димеризации α-октена с три-*н*-октилалюминием [redacted] качестве катализатора. Содержание α-разветвленного олефина в нем достигало 97%. Чтобы избежать

осложнений, вызванных присутствием радикалов другого компонента, применяли не триизобутилалюминий, а трипропилалюминий: 430 *г* (1,92 моля) изогексадецена нагревали при давлении 12 *мм* рт. ст. с 19 *г* (0,121 моля или 0,363 *экв*) трипропилалюминия до 120° (в реакционной смеси) и выделяющийся пропилен конденсировали при —180°. После конденсации 12 *г* (79% от теоретического) пропилена с 1 *г* изогексадецена опыт прекращали. Проводить реакцию до удаления всех связанных пропильных групп не требуется, так как равновесная смесь содержит больше пропильных групп, чем исходный продукт. Общий вес основной смеси равен 436 *г*, в том числе 1,92 моля изогексадецена и 0,121 моля (0,363 *экв*) алюминийорганического соединения.

б) Растворимость пропилена в изогексадецене. Изогексадецен насыщали пропиленом в колбе, пропуская его длительное время при 120°. Через одно горло в колбу вводили почти до дна медный капилляр. Вне колбы капилляр изогнут в виде сифона и нисходящий конец снабжен холодильником Либиха с водяной рубашкой. Свободный наружный конец сифона имеет кран, выход из которого оттянут в виде капилляра. При открывании крана из предварительно заполненного сифона вытекает жидкость. При отборе пробы необходимо следить за тем, чтобы отбирался лишь раствор, насыщенный пропиленом при 120°; для этого вначале удаляют соответствующее количество жидкости. Для определения собственно растворимости служила тщательно эвакуированная стеклянная ампула определенного объема (388 *мл*) и веса, снабженная хорошо притертым краном. В свободный конец крана быстро впускали некоторое количество раствора и, осторожно открывая кран, засасывали его в ампулу. Остаток жидкости на свободном конце крана тщательно удаляли и ампулу взвешивали. Затем ампулу присоединяли к приемной части масс-спектрометра (модель 21-103В «Консолидейтед инжиниринг корпорейшн», Пасадена, Калифорния). Вся измерительная система, включая ампулу, имеет емкость 3,6 *л*. Когда ампула присоединена, всю систему до ампулы откачивают, перекрывают соединение с насосом и открывают кран, ведущий к ампуле. При этом давление повышается практически от нулевого деления ртутного столба, что легко может быть точно измерено микроманометром (модель 23-105), находящимся у масс-спектрометра*. При этих условиях растворимостью пропилена в изогексадецене, содержащемся в ампуле, можно пренебречь, так что по повышению давления до 1 *ат* легко определить долю пропилена, растворенного в изогексадецене при 120°. Пример: 0,200 *г* раствора, $p = 0{,}11$ *мм* рт. ст., $v = 3{,}6$ *л*

* Масс-спектрометрический анализ показал только наличие пропилена.

и $T = 293°$ К, растворимость $\frac{3600 \cdot 0{,}11 \cdot 273}{760 \cdot 293} = 0{,}486$ *мл* н. т. д. в 0,20 *г* C_{16}-олефина = 10,8 *ммоля* в 100 *г* C_{16}-олефина.

в) Измерение равновесия. Смесь, приготовленную, как указано в пункте *а*), в атмосфере пропилена помещают в реакционную колбу *1*, рис. 6. Затем при помощи маленького мембранного газового циркуляционного насоса *2* через систему прокачивают пропилен при 120°. Для герметичности этот насос помещен в полиэтиленовый мешок, заполненный аргоном. Чтобы избежать

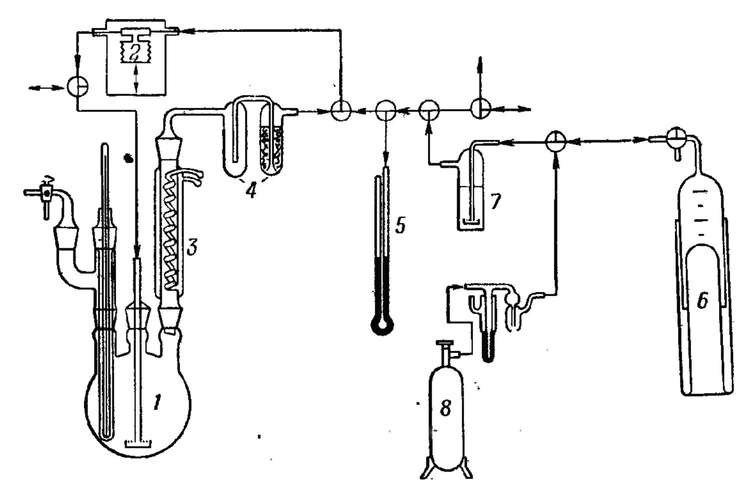


Рис. 6 Циркуляционная установка для измерения равновесий реакции вытеснения.

потерь увлекаемого углеводорода, поток газа пропускают через обратный холодильник *3*, в котором поддерживается температура —30°, и через промывные склянки *4* — одну пустую и одну заполненную парафиновым маслом (70°), чтобы задержать унос жидкости в виде тумана. Колебания давления отмечают по манометру *5*. Расход пропилена на поглощение пополняется из градуированного ртутного газометра *6* емкостью 500 *мл*. До попадания в цикл пропилен осушают триэтилалюминием в склянке *7*. При израсходовании газа, находящегося в газометре, последний заполняют из баллона *8*.

Поглощение пропилена смесью, приготовленной, как указано в пункте *а*), было равно

Время, часы	5	10	15	20	25	28	∞
Поглощение, *л*	1,45	2,05	2,65	2,85	3,05	3,15	~3,30

Опыт был прекращен через 28 час. К этому времени, как показывают цифры, поглощение пропилена еще не совсем прекратилось. Экстраполяция показывает, что можно было бы израсходовать еще около 0,150 *л* пропилена. Поглощение газа не является показателем общего содержания связанных пропильных групп в равновесной смеси, так как в основной смеси уже имелись пропильные группы. Указанное в пункте *а*) количество пропильных групп соответствовало бы 1,71 *л* пропилена. Эта цифра, однако, представляет максимальное количество, определяемое по разности из препаративного опыта. Действительное содержание al—C_3H_7 необходимо определять гидролизом равновесной смеси. Время от времени отбирались пробы, которые кратковременно подключались к вакууму для удаления растворенного в них пропилена, и затем, как было указано выше [3], подвергались гидролизу. Полученное количество пропана в соответствии с количеством поглощенного пропилена указывает на увеличение содержания al—C_3H_7. Через 28 час. из 7,7184 *г* реакционной смеси получают 70,5 *мл* (н. т. д.) = 3,13 *ммолей* пропана. Вес равновесной смеси в конце опыта должен достигать 436 *г* + 6 *г* (абсорбированный C_3H_6) = 442 *г*. Сюда входит (442/7,7184) · 3,13 *мэкв* al — C_3H_7 = 175 *мэкв* al — C_3H_7. Это количество следует увеличить приблизительно на 5% ввиду того, что опыт был закончен несколько преждевременно. Отсюда наиболее вероятная величина равновесного содержания: al — C_3H_7 184 *мэкв*.

Расчет констант равновесия проще всего производить, исходя из израсходованного количества молей (а не концентраций): общий эквивалент al — R 0,363, эквивалент al — C_3H_7 0,184, отсюда эквивалент al-*изо*-R 0,179. Свободный *изо*-олефин 1,92— —0,179 = 1,741 моля. Свободный пропилен (из растворимости) 0,048 моля,

$$K = \frac{0{,}179 \cdot 1{,}741}{0{,}184 \cdot 0{,}048} = 35.$$

Измерения скорости обмена олефинами (Ларбиг)

Опыты просты, и результаты их полностью отражены на рис. 3 и 4 (см. стр. 88,90). В опытах, показанных на рис. 4, следует применять триэтилалюминий, не содержащий бутильных групп, в противном случае создаются помехи из-за первоначального отщепления бутилена. Даже при работе с триэтилалюминием, не содержащим бутильных групп, выделившийся этилен содержит около 10% бутилена, образующегося следующим образом:

$$C_2H_4 + al—C_2H_5 = al—C_4H_9$$

и

$$al—C_4H_9 = al—H + C_4H_8.$$

Реакция вытеснения; препаративные опыты (Кролль)

Для обработки нагретых алюминийтриалкилов олефинами или другими газами применялась циркуляционная аппаратура, показанная на рис. 7. Цилиндрический реакционный сосуд *1* имеет диаметр 4 *см* и высоту 25 *см*. С помощью масляной бани в нем поддерживается постоянная температура. Через вертикальный холодильник *12* прокачивается небольшим насосом дизельное масло, которое перед вводом в холодильник охлаждается медным змеевиком. Это лучший метод охлаждения

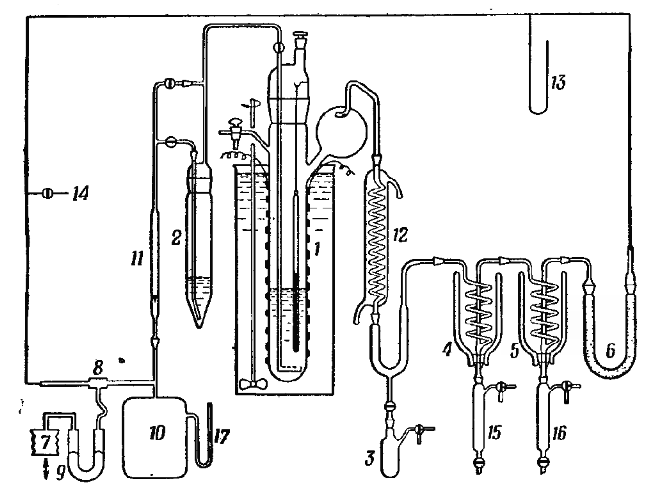


Рис. 7. Циркуляционная установка для препаративного проведения реакции вытеснения.

стеклянных холодильников при наличии в аппарате веществ, чрезвычайно чувствительных к воде. При работе с водой как охлаждающим агентом рекомендуется применение металлического змеевика, присоединенного с помощью шлифа, как описано у Неймана [14]. Циркулирующий газ до ввода в реактор *1* промывают при комнатной температуре в сосуде *2* высшим алюминийтриалкилом (например, тригексилалюминием). Первый конденсат поступает в приемник *3*, откуда время от времени его можно отсасывать в атмосфере защитного газа. В холодильниках *4* и *5* должна поддерживаться температура более высокая, чем точка конденсации циркулирующего газа (—23° для пропилена, —80° для этилена). U-образная трубка *6*, заполненная стеклянной ватой, задерживает последние остатки тумана.

Маленькие вибрационные мембранные насосы, включаемые [redacted] сеть переменного тока и оказавшиеся вполне пригодными при измерениях равновесия [redacted] токе пропилена (см. стр. 107), для описанной только что аппаратуры недостаточны. Была использована другая бо́льшая модель *7* с периодически подвижным эксцентриковым резиновым сильфоном (минимальная производительность за один ход около 20 *мл*). Не рекомендуется включать этот насос непосредственно [redacted] цикл, а лучше сделать отвод от вентиля *8* и перенести пульсацию в U-образную трубку *9*, заполненную ртутью. Буферный сосуд *10* емкостью около 2 *л* служит для выравнивания давления газа в системе, а ротаметр *11* — для замера потока газа. Регулирование осуществляется с помощью одного из кранов, имеющихся в цикле, а также путем изменения высоты напора насоса; манометры *17* [redacted] *13* позволяют производить измерения давления до и после реактора. Работа велась при перепаде давления от 3 до 5 *см* и незначительном избыточном давлении во всей аппаратуре по сравнению с наружным давлением. В точке *14* производится впуск газообразных олефинов (из ртутного газометра). Циркулирующий газ можно промывать [redacted] промывной склянке (снабженной ответвлением для прямого отвода газа).

Описанная аппаратура служила для тщательного изучения поведения нагретых алюминийтриалкилов по отношению к олефинам [redacted] динамических условиях; здесь же могут быть подробно описаны лишь некоторые опыты. Другие примеры ее применения приведены [redacted] следующих работах.

Три-н-гексилалюминий и пропилен. В первом опыте скорость потока 50 *л/час* (н. т. д.); из 43 *г* (0,153 моля) три-*н*-гексилалюминия при 130° в течение 2 час. 36 мин. был получен конденсат, содержащий 10,7 *мл* олефина; в следующие 3 часа 38 мин. при 150° еще — 27,3 *мл*, причем было израсходовано 7,2 *л* (н. т. д.) пропилена. Всего было получено 25,2 *г* олефина, состоявшего на 92% из α-гексена (газовая хроматография). После израсходования пропилена реакция прошла приблизительно на 70%. Количество гексена достигало 65% максимально возможного. Оставшийся триалкилалюминий содержал 14,3% Al [(вычислено для $Al(C_3H_7)_3$ 17,2%]. Это соответствует 38% три-*н*-гексилалюминия + 62% трипропилалюминия. Эта величина кажется несколько неточной в пользу гексильного соединения, так как некоторое количество пропильного соединения уходит в дистиллят.

Во втором опыте 41,5 *г* (0,147 моля) три-*н*-гексилалюминия предварительно при 150° обрабатывали пропиленом [50 *л/час* (н. т. д.)]. Через 3,5 часа объем жидкости в реакторе настолько уменьшился, что опыт необходимо было прервать. Было получено 29,8 *г* олефинов, в том числе: 92,6% α-гексена и 5,3% растворенного пропилена (газовая хроматография). α-Гексен: 75%,

расход пропилена 7,7 *л* (н. т. д.) = 0,345 моля, или 78%, максимально возможного количества. В приемнике *3* в конце опыта было 7,5 *г* триалкилалюминия, преимущественно трипропилалюминия.

В третьем опыте (при 150°) скорость потока пропилена была увеличена до 60 *л/час* (н. т. д.). Олефины отгонялись не быстрее, чем во втором опыте, а [redacted] приемнике было собрано 18,5 *г* триалкилалюминия.

Трипропилалюминий и н-α-гексен. В реактор *1* (рис. 7) загружалось 25 *г* (0,16 моля) трипропилалюминия. *н*-α-Гексен нагревали [redacted] испарителе под незначительным избыточным давлением и затем через кран в виде пара вводили в триалкилалюминий, нагретый до 150° [скорость 30 *л/час* (н. т. д.), парообразный]. Конденсированный гексен непрерывно отбирали из приемника *3* (рис. 7). Образовавшийся пропилен улавливали в газометре. Через $2^3/_4$ часа было получено 10,8 *л* (н. т. д.) пропилена (95% от теоретического) и 38 *г* (0,45 моля) α-гексена, т. е. в реакционную смесь перешло требуемое количество. Реакционная смесь представляла собой довольно чистый тригексилалюминий (Al найдено 9,3%, вычислено 9,6%) с примесью 4% трипропилалюминия (найдено по количеству пропана, выделившегося при гидролизе). В дистилляте алюминийорганических соединений обнаружено не было.

Обратимое замещение, катализированное коллоидальным никелем (смесь высших алюминийтриалкилов + пропилен).

Опыты описаны почти полностью в общей части. Ацетилацетонат никеля добавляли к триалкилалюминию вне автоклава в виде суспензии [redacted] гексане с содержанием 50 *мг* соли на 1 *мл*, при этом смесь тотчас же окрашивалась [redacted] темно-коричневый цвет. Смесь алюминийтриалкилов 43 *г* (0,17 моля), полученная по методу, описанному ниже (см. стр. 182), содержала 10,6% Al и имела активность 94%. Триалкилалюминий, активированный никелем в атмосфере защитного газа, загружали через отверстие [redacted] крышке в уже закрытый автоклав [redacted] 200 *мл*. Затем под давлением вводили пропилен (предварительно перегнанный над триалкилалюминием). Отбор пробы производили с помощью медного капилляра, достигающего почти дна автоклава, через точно регулируемый вентиль. Пробу под избыточным давлением выдавливали по каплям в атмосфере защитного газа непосредственно в метанол, охлажденный до —60°. После испарения пропилена хранение пробы перед разложением недопустимо. Затем добавляли умеренно разбавленную серную кислоту (1 : 4) и отделяли слой углеводорода. Этот слой после отмывки метанола и высушивания разделяли на отдельные фракции по числу атомов углерода на микроколонне с вращающейся лентой. Фракцию C_8 фотометрировали затем в инфракрасной области. Контрольные

опыты показали, что состав углеводородов с другим числом атомов углерода был аналогичен.

Обмен алкилами. См. ниже две последующие работы Кёстера, Бруно, а также Гофмана (см. гл. IX, стр. 130).

ЛИТЕРАТУРА

1. Kroll W. R., Larbig W., Dissertation, Techn. Hochschule Aachen (1958).
2. Steudel O. W., Dissertation, Techn. Hochschule Aachen (1957).
3. Ziegler K., Gellert H. G., Martin H., Nagel K., Schneider J., Lieb. Ann. Chem., **589**, 91 (1954).
4. Pitzer K. S., Gutowsky H. S., J. Am. Chem. Soc., **68**, 2204 (1946).
5. Meerwein H., Hinz G., Majert H., Sönke H., J. prakt. Chem. [2], **147**, 226 (1937).
6. Ziegler K., Schneider K., Schneider J., Lieb. Ann. Chem., **623**, 9 (1959).
7. Ziegler K., Brennstoff-Chem., **35**, 321, 324 (1954) [Chem. Zbl. **1955**, 11190].
8. Ziegler K., Angew. Chem., **64**, 323, 325 (1952).

9а. Pino P., Lardicci L., Lorenzi G. P., XVII, IUPAC-Kongreß-Kurzreferate, B. 1, S. 9; 9б. «Abstracts der Konferenz Chem. Soc. (London)», Special Publication, № 13, S. 1.

10. Calingaert G. u. Mitarb., J. Am. Chem. Soc., а) **61**, 2748 (1939); б) **61**, 2755 (1939); в) **61**, 2758 (1939); г) **61**, 3300 (1939); д) **62**, 1099 (1940); е) **62**, 1104 (1940); ж) **62**, 1107 (1940); з) **62**, 1542 (1940); и) **62**, 1545 (1940); к) **63**, 947 (1941).
11. Schlenk W., Holtz J., Ber. dtsch. chem. Ges., **50**, 262, 271, 273 (1917).
12. Hoffmann E. G., Schomburg G., Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem., **61**, 1101, 1104 (1957).
13. Schupp R. L., Mecke R., Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem., **52**, 54, 59 (1948).
14. Neumann W. P., Lieb. Ann. Chem., **618**, 90, 100 (1958).

Глава VIII

ОБМЕН УГЛЕВОДОРОДНЫМИ РАДИКАЛАМИ МЕЖДУ АЛЮМИНИЙ- И БОРОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

*Кёстер, Бруно**

Köster R., Bruno G., Lieb. Ann. Chem., **629**, 89, 1960

Алюминийтриалкилы и бортриалкилы в смеси уже при низких температурах самопроизвольно обмениваются алкильными группами до равновесного состояния. Поэтому алюминийтриалкилы являются катализаторами обмена алкильными группами между бортриалкилами (приготовление смешанных бортриалкилов). Реакция обмена может быть использована в препаративных целях. Она особенно пригодна для приготовлении алюминийтриарилов из легко получаемых бортриарилов.

В предыдущей гл. (стр. 94) Циглер с сотрудниками показали, что алюминийтриалкилы в смеси очень быстро обмениваются алкильными остатками. Поэтому существование индивидуальных характеризующихся определенными точками кипения смешанных алюминийтриалкилов, как правило, так же маловероятно, как и существование стабильных смесей двух различных алюминийтриалкилов. В определенных смесях (например, где одним из компонентов является триизобутилалюминий) в жидкой фазе можно обнаружить преимущественно смешанные типы (см. стр. 130), которые при перегонке снова разлагаются.

В отличие от ряда прежних противоречащих друг другу литературных данных [2] и в соответствии с новейшими открытиями других авторов [3] было установлено, что существуют действительно устойчивые, имеющие определенные точки кипения, смешанные бортриалкилы, которые отличаются от смесей двух различных бортриалкилов, имеющих такой же общий состав. Реакции обмена становятся заметными только при температуре выше 100°. Это следует иметь в виду при работе с подобными веществами или их смесями.

Резкое различие в свойствах бор- и алюминийтриалкилов, очевидно, можно объяснить тем, что обмен осуществляется через ассоциаты с электрононенасыщенной связью. Такие ассоциаты для алюминийтриалкилов известны давно, а для бортриалкилов неизвестны [4]. Бортриалкилы были известны до сих пор только

* Эта публикация содержит часть диссертации Бруно Г. [1].

как полностью мономолекулярные соединения. Отсутствие быстрого самопроизвольного обмена алкильными радикалами у боралкилов является вполне определенным и окончательным доказательством того, что бортриалкилы не ассоциированы даже в ничтожной степени (т. е. ниже предела обнаруживаемости).

С алюминийтриалкилами бортриалкилы обменивают свои алкильные остатки со скоростями, присущими ионным реакциям. Это легко показать следующим образом.

Если при комнатной температуре или ниже ее смешать триэтилалюминий и три-*н*-бутилбор или же три-*н*-бутилалюминий и триэтилбор в молярных соотношениях 1 : 1 и тотчас же разложить смесь при низкой температуре водой или спиртом, то в обоих случаях получается газ, состоящий из равных количеств этана и бутана.

Алюминийтриалкилы при действии воды или спирта моментально отщепляют алканы. Бортриалкилы в этих условиях практически не разлагаются. Этим опытом достаточно убедительно доказывается наличие обмена *.

Следовательно, из этих наблюдений можно сделать вывод, что между алюминий- и бортриалкилами возможна смешанная ассоциация. Вопрос о том, можно ли обычными средствами (например, методом криоскопии) установить, в какой степени она имеет место, остается открытым. Для объяснения легкости обмена

$$AlR_3 + BR'_3 \rightleftarrows R_2Al(\mu\text{-}R)(\mu\text{-}R')BR'_2 \rightleftarrows AlR_2R' + BRR'_2$$

достаточно предположения, что ассоциация протекает, может быть, в пределах равновесия, полностью сдвинутого в сторону диссоциации.

Другой принципиально возможный механизм этой реакции, т. е. равновесие

Элементалкил $\rightleftarrows$ Элементгидрид + Олефин,

для алкильных соединений бора подходит еще меньше, чем для алюминиевых соединений, так как боралкилы (при нагревании)

* В 1959 г. Захаркин и Охлобыстин [5] кратко сообщили об обменной реакции между алюминий- и бортриалкилами. Авторы работали исключительно при высоких температурах (120—180°) и не знали, что обмен радикалами идет легко уже при низких температурах.

труднее отщепляют олефины [6] и обмениваются радикалами, чем алюминийалкилы.

Система триэтилалюминий — три-*н*-бутилбор была изучена подробнее для установления положения равновесия. Для этого смешивали оба элементалкила в различных молярных соотношениях и анализировали газ, образующийся при гидролизе, масс-спектрометрическим или газохроматографическим способом.

Полученные результаты приведены в табл. 1а и 1б. Видно, что с увеличением избытка трибутилбора все больше бутильных остатков (соответственно от триэтилбора — этильных) переходят к алюминию.

Таблица 1а

Равновесные смеси $Al(C_2H_5)_3 + B(н\text{-}C_4H_9)_3$

Молярное соотношение $B(н\text{-}C_4H_9)_3 : Al(C_2H_5)_3$	Состав газа, %		Молярное соотношение $н\text{-}C_4H_{10} : C_2H_6$	Количество алкильных групп у Al		K [a]
	$н\text{-}C_4H_{10}$	C_2H_6		C_2H_5	$н\text{-}C_4H_9$	
~1 : 1	50,5	49,5	~1 : 1	1,5	1,5	1,0
~2 : 1	69,4	30,6	2,26 : 1	0,89	2,11	0,78
~3 : 1	77,1	22,9	3,36 : 1	0,68	2,32	0,84
~5 : 1	84,3	15,7	5,36 : 1	0,47	2,53	0,91

a) K в этой таблице и табл. 1б, 2 и 3 означает

$$K=\frac{[^{a1}C_nH_{2n+1}]\,[^{b}C_mH_{2m+1}]}{[^{a1}C_mH_{2m+1}]\,[^{b}C_nH_{2n+1}]},$$

где $n < m$, $al = ^1/_3 Al$, $b = ^1/_3 B$.

Таблица 1б

Равновесные смеси $B(C_2H_5)_3 + Al(н\text{-}C_4H_9)_3$

Молярное соотношение $B(C_2H_5)_3 : Al(н\text{-}C_4H_9)_3$	Состав газа, %		Молярное соотношение $н\text{-}C_4H_{10} : C_2H_6$	Количество алкильных групп у Al		K [a]
	$н\text{-}C_4H_{10}$	C_2H_6		C_2H_5	$н\text{-}C_4H_9$	
~1 : 1	49,5	50,5	~1 : 1	1,5	1,5	1,0
~5 : 1	16,0	84,0	1 : 5,25	2,52	0,48	1,06

a) См. примечание к табл. 1а.

Из этого следует, что приходится иметь дело не столько с преимущественным образованием определенных смешанных

алкильных соединений алюминия или бора, сколько исключительно с нормальным обменным равновесием типа

$$aIC_2H_5 + b\,(н\text{-}C_4H_9) \rightleftarrows aI\,(н\text{-}C_4H_9) + bC_2H_5.$$

Это равновесие лучше выражать при помощи эквивалентов $aI = {}^1/_3$ Al, $B = {}^1/_3$ B, иначе уравнение вследствие появления смешанных элементалкилов существенно усложняется и утрачивает свою наглядность.

В случае этильных и бутильных соединений константа равновесия близка к 1 (см. табл. 1а и 1б). Очевидно, это связано с тем, что этил- и *н*-бутилрадикалы очень похожи друг на друга как по своему строению, так и по другим свойствам.

Отношение изменяется, если группы, стремящиеся занять центральные атомы, не так близки, как две вышеупомянутые. Так, в эквимолярной системе триметилалюминий — три-*н*-бутилбор (соответственно триметилбор + три-*н*-бутилалюминий) CH_3 и *н*-C_4H_9 у алюминия находятся в соотношении 3,46 : 1. Таким образом, к алюминию отходит предпочтительно метильная группа. Константа равновесия уже не равна единице, а равна ~12. Количество метильных групп, связанных с алюминием, сильно зависит также от соотношения между компонентами (табл. 2). Однако даже при соотношении 4 моля трибутилбора на 1 моль триметилалюминия метильных групп, связанных с алюминием, несколько больше, чем бутильных. Хотя характер опытов и полуколичественный, константы равновесия хорошо совпадают между собой. Из этого можно заключить, что упрощенный анализ после гидролиза не вносит больших систематических ошибок, в особенности таких, которые обусловлены заметным сдвигом равновесия во время гидролиза (из-за различной скорости гидролиза $aICH_3$ и aIC_4H_9; см. также экспериментальную часть).

Таблица 2

Равновесные смеси $Al\,(CH_3)_3 + B\,(н\text{-}C_4H_9)_3$

Молярное соотношение $Al\,(CH_3)_3 : B\,(н\text{-}C_4H_9)_3$	Состав газа, %		Молярное соотношение $CH_4 : н\text{-}C_4H_{10}$	Количество алкильных групп у Al		K [a]
	CH_4	*н*-C_4H_{10}		CH_3	*н*-C_4H_9	
~4 : 1	89,3	10,7	8,34 : 1	2,68	0,32	11,2
~2 : 1	83,1	16,9	4,92 : 1	2,50	0,50	10,0
~1 : 1	77,6	22,4	3,46 : 1	2,33	0,67	12,1
~1 : 2	70,1	29,9	2,34 : 1	2,11	0,89	13,6
~1 : 4	62,4	36,7	1,66 : 1	1,88	1,12	16,3

[a] См. примечание к табл. 1а.

В этой связи интересна также система бор — алюминий — изобутил — этил. Для эквимолекулярной смеси обеих пар индивидуальных элементалкилов найдено соотношение этильных и изобутильных групп у алюминия 1,96 : 1, т. е. связь этильных групп с алюминием преобладает над связью изобутильных. Константа равновесия примерно равна 3,5 (табл. 3), что было подтверждено дальнейшими измерениями при других количественных соотношениях. Эти данные совпадают с данными, приведенными в гл. VII (см. стр. 76), согласно которым триизобутилалюминий в отличие от бимолекулярного триэтилалюминия практически не ассоциирован. Если этильные остатки переходят от бора к алюминию, то выделяется энергия ассоциации, в то время как замена этильного радикала у бора изобутильным, очевидно, не изменяет энергетических соотношений*. В соответствии с этим объяснение явлений, наблюдаемых в системе бор — алюминий — метил — *н*-бутил, следует искать в том, что триметилалюминий ассоциирован наиболее прочно, чем все остальные алюминийтри-*н*-алкилы.

Таблица 3

Равновесные смеси $Al\,(C_2H_5)_3 + B\,(изо\text{-}C_4H_9)_3$

Молярное соотношение $B\,(изо\text{-}C_4H_9)_3 : Al\,(C_2H_5)_3$	Состав газа, %		Молярное соотношение *изо*-$C_4H_{10} : C_2H_6$	Количество алкильных групп при Al		K [a]
	изо-C_4H_{10}	C_2H_6		*изо*-C_4H_9	C_2H_5	
~1 : 1	34,0	66,0	0,515 : 1	1,02	1,98	≈3,7
~2 : 1	47,9	52,1	0,919 : 1	1,44	1,56	≈3,4

[a] См. примечание к табл. 1а.

АЛЮМИНИЙТРИАЛКИЛЫ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ ОБМЕНА АЛКИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

Из изложенного следует, что небольшие количества алюминийтриалкилов должны быть исключительно активными катализаторами обмена алкильными радикалами у бортриалкилов. Это в действительности так. Уже при комнатной температуре в системе BR_3/BR'_3 в присутствии каталитических количеств AlR_3 (1—5%) быстро образуются два возможных смешанных бортриалкила BR_2R' и BRR'_2, а также из индивидуальных

* Вернее, следует исходить из того, что уже такие вещества, как *изо*-$(C_4H_9)_2AlC_2H_5$ и *изо*-$C_4H_9Al\,(C_2H_5)_2$, ассоциированы. Ни в коем случае нельзя принимать, что обмен должен полностью протекать до $Al(C_2H_5)_3$ (см. стр. 130).

смешанных бортриалкилов тотчас же образуются все три возможных соединения.

Газохроматографический анализ [7] смесей бортриалкилов до и после добавки катализатора AlR_3 очень хорошо подтверждает это (см. рисунок). При сравнении обеих газохроматограмм использовались только главные полосы. Небольшие побочные полосы соответствуют образующимся из них изопропильным соединениям *.

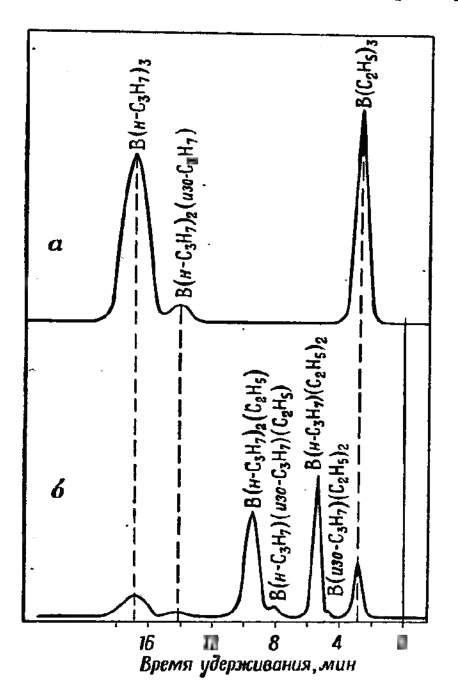


Рис. 1. Катализ обмена алкильными радикалами между бортриалкилами с помощью алюминийтриалкилов (газовая хроматограмма).

а — исходная смесь триэтилбор + три-*н*-пропилбор; *б* — та же смесь с добавкой ~ 5% $Al(C_2H_5)_3$ с последующим быстрым гидролизом.

Количество триалкилалюминия, необходимое для того, чтобы обеспечить быстрый обмен алкильными группами, может быть очень небольшим (ниже 1%). Однако вследствие самоокисления бортриалкилы очень часто бывают загрязнены алкоксисоединениями, которые тотчас же реагируют с алюминийтриалкилами (причем образуются неактивные в отношении алкильного обмена алкоксиалюминийдиалкилы), поэтому целесообразно работать с достаточным количеством (5 мол. %) триалкилалюминия.

Если из подобной смеси (например, путем отгонки) необходимо выделить смешанные бортриалкилы, то нужно катализатор предварительно разложить водой, так как при перегонке тотчас наступает диспропорционирование смешанных бортриалкилов на соединения с однородными радикалами (кроме того, при перегонке надо избегать температуры выше 100°, см. стр. 114).

* Они образуются в незначительном количестве в определенных условиях из *н*-пропильных соединений до установления определенного, зависящего от температуры равновесия путем перегруппировки через олефины. Соотношение групп *н*-C_3H_7 : *изо*-C_3H_7 при 160° составляет приблизительно 16 : 1.

Необходимо отметить, что присутствие следов замещенного $R_4B_2H_2$ действует аналогично триалкилалюминию. Из этого следует, что между диалкилборинами и бортриалкилами возможно образование смешанных ассоциатов (пентаалкилдиборанов) типа

$$R_2B \cdot\cdot R \cdot\cdot BR_2 \;(\text{мостики } R \text{ и } H),$$

через которые осуществляется обмен

$$R_2BH \quad BR'_3 \rightleftarrows R_2BR' \quad HBR'_2$$

Это явление служит ключом для понимания спонтанного алкильного обмена между бортриалкилами выше 100°. Обмен путем обратимого отщепления и присоединения олефинов может играть только подчиненную роль. Напротив, образующиеся при этом следы связей $>BH$ необычайно сильно катализируют реакцию.

ПРЕПАРАТИВНЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ РЕАКЦИИ ОБМЕНА [8]

Исходя из вышеизложенного, можно ожидать, что при перегонке смесей бор- и алюминийтриалкилов всегда вначале будет отгоняться триалкилбор, имеющий наиболее низкую температуру кипения, независимо от рода исходных компонентов. Так как бортриалкилы кипят при более низких температурах, чем алюминийтриалкилы с такими же радикалами, то возможно переалкилирование низших алюминийтриалкилов в высшие путем перегонки с высшими бортриалкилами. В принципе этот вывод правилен, но осуществить его практически часто не так просто.

Прежде всего такие опыты плохо удаются как раз с триметилалюминием, хотя при обычном давлении триметилбор газообразен. Причиной этого является неблагоприятное положение равновесия. При константе равновесия смеси $Al(CH_3)_3 + BR_3$, равной 10—12, судя по упругости пара, должен получаться BR_2CH_3. Образования соединений типа $BR(CH_3)_2$ и тем более $B(CH_3)_3$ едва ли следует ожидать, и тем меньше, чем сильнее уменьшается количество метильных заместителей в смеси по мере отгонки. Высокую летучесть $B(CH_3)_3$ здесь использовать невозможно, так как это соединение в смеси практически не присутствует.

В соответствии с этим предположением эксперимент дает следующее. При нагревании эквимолярной смеси триметилалюми-

ния с три-*н*-бутилбором газообразный триметилбор (т. кип. —20°) отщепляется только при 145°. Превращение по уравнению

$Al(CH_3)_3 +$ [redacted] $(н\text{-}C_4H_9)_3 \longrightarrow$ [redacted] $(CH_3)_3 + Al(н\text{-}C_4H_9)_3$

только при температуре выше 200° проходит примерно на 75%. При работе в вакууме результаты опыта не меняются.

Немного легче удается переалкилирование триэтилбора, как этого и следовало ожидать из рассмотренных выше условий равновесия. Кроме того, опыт показывает, что перегонка при атмосферном давлении или [redacted] вакууме при определенной температуре через некоторое время прекращается и может продолжаться только после повышения температуры. При этом часто попадают [redacted] область температур, при которых алюминийтриалкилы расщепляются на олефин и диалкилалюминийгидрид. Часто наблюдается дальнейшее разложение с отделением алюминия. Поэтому при переалкилировании лучше всего работать при пониженном давлении, хотя к концу перегонки, несмотря на сравнительно высокую температуру реакции, количественная реакция невозможна

$$Al(C_2H_5)_3 + B(н\text{-}C_4H_9)_3 \longrightarrow B(C_2H_5)_3 + Al(н\text{-}C_4H_9)_3.$$

Из смеси $Al(C_2H_5)_3/B(н\text{-}C_4H_9)_3 = (1:1)$ получают [redacted] вакууме при температуре ниже 90° около 75% содержащихся в системе этильных групп в виде летучих соединений бора (триэтилбор и смешанные этил-*н*-бутилборные соединения). Остаток содержит алюминиевые соединения с распределением алкильных групп этил — *н*-бутил [redacted] соотношении ~1 : 3. Аналогичный опыт с системой $Al(CH_3)_3/B(н\text{-}C_4H_9)_3$ дает распределение групп метил — *н*-бутил в соотношении 1 : 1. В соответствии с вышеприведенными значениями констант равновесия триэтилалюминий более пригоден для переалкилирования, чем триметилалюминий. Опыты по использованию обменной реакции [redacted] препаративных целях еще не закончены, так как имеется ряд возможностей для их совершенствования.

Наряду с образованием замещенных однородными радикалами бортриалкилов при перегонке следует считаться со смешанными бортриалкилами, особенно когда пользуются неэффективной колонкой. Фактически такие соединения удается выделить фракционной перегонкой при температуре ниже 100°. Наличие различных бортриалкилов в смесях лучше всего определяется (после разложения алюминийорганического компонента) с помощью газовой хроматографии. Однозначная идентификация возможна также при помощи масс-спектрометрии, о чем недавно кратко уже сообщалось [7]. Приготовление и свойства смешанных бортриалкилов позже будут подробно описаны отдельно [redacted] связи с другими способами получения подобных соединений (а также циклических бортриалкилов).

При помощи обменных реакций из определенных бортриалкилов могут быть получены соответствующие алюминиевые соединения. Такой способ особенно заманчив для приготовления тех алюминийтриалкилов, которые путем прямого синтеза из алюминия, водорода [redacted] олефина получить невозможно. Сюда относятся прежде всего алюминийтриалкилы со вторичными и третичными радикалами.

Известный успех был достигнут в синтезе циклогексилалюминиевых соединений, которые до сих пор едва ли можно было приготовить из циклогексена [9]. Трициклогексилбор легко получается из триизобутилбора [redacted] циклогексена по реакции вытеснения [6, 10] (или из диборана, соответственно N-триалкилборазана [11]). Путем переалкилирования с триэтилалюминием фактически можно перейти к циклогексилалюминиевым соединениям.

Удачное препаративное применение обменной реакции возможно в двух следующих случаях: 1) если легко приготовляемые циклические бортриалкилы [12] дают с триэтилалюминием вещества, [redacted] которых атом алюминия связан с бифункциональным углеводородным остатком (например, с тетраметиленовым), 2) если алюминийтриалкилы могут быть гладко приготовлены из легко получаемых бортриарилов.

Если смесь трифенилбора и триэтилалюминия [redacted] молярном соотношении 1 : 1 без растворителя при пониженном давлении нагревать до 80° и выше, то начинает отгоняться триэтилбор. Непосредственно в остатке получается почти чистый трифенилалюминий. Превращение протекает почти количественно по уравнению

[redacted] $(C_6H_5)_3 + Al(C_2H_5)_3 \longrightarrow Al(C_6H_5)_3 + B(C_2H_5)_3.$

Важно, чтобы трифенилбор и триэтилалюминий были бы очень чистыми, так как [redacted] противном случае выход трифенилалюминия несоразмерно сильно снижается. Вместо трифенилбора можно применять продажный бортетрафенилнатрий. Из двух близких комбинаций

$$3NaB(C_6H_5)_4 + BF_3OR_2 \longrightarrow 4B(C_6H_5)_3 + 3NaF + R_2O,$$

$$4B(C_6H_5)_3 + 4Al(C_2H_5)_3 \longrightarrow 4Al(C_6H_5)_3 + 4B(C_2H_5)_3$$

[redacted]

$$3NaB(C_6H_5)_4 + 3(C_2H_5)_2AlCl \longrightarrow 3[(C_2H_5)_2Al][B(C_6H_5)_4] + 3NaCl,$$

$$3[(C_2H_5)_2Al][B(C_6H_5)_4] + Al(C_2H_5)_3 \longrightarrow 4Al(C_6H_5)_3 + 3B(C_2H_5)_3$$

лучшей является первая.

Соответственно может быть получен три-α-нафтилалюминий. Кроме того, благодаря реакции обмена удалось синтезировать не известный до сих пор трибензилалюминий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Анализ смесей алюминий- и бортриалкилов. Алкоголиз смесей алюминий- и бортриалкилов приводит к получению постоянных легко воспроизводимых результатов, если вводить смесь при перемешивании в охлажденный изопропиловый спирт (в противоположность анализу, обычно применяемому для алюминийалкилов). Небольшой прибор, описанный Циглером с сотрудниками [9], с этой целью был снабжен магнитной мешалкой. Такой способ дает возможность избежать заметного сдвига равновесия вследствие избирательного отщепления алкильной группы. Обычное нагревание реакционной смеси после разложения для возможно более полной отгонки образующегося газа в присутствии бортриалкилов применять не следует, так как от бортриалкилов в этих условиях также отщепляется газ. Выход углеводородов при разложении в общем составляет только 85—95% от теоретического. Однако практически это не играет никакой роли для определения соотношения между различными газами. Газ, образующийся из алюминиевых соединений, анализируют масс-спектрометрическим способом.

При проведении серийных анализов смесей алюминий- и бортриалкилов (при различных молярных соотношениях) необходимо иметь в виду следующие источники ошибок. Растворимости различных углеводородов (например, метана, бутана) в образующихся реакционных смесях (бортриалкилы, изопропиловый спирт, изопропилат алюминия) различны. Поэтому результаты анализа при разложении смесей AlR_3/BR_3', взятых в соотношении 1 : 1, несопоставимы с результатами для смесей, составленных в соотношении 1 : 4 или 1 : 5. Этим обусловлены наблюдаемые отклонения констант равновесия, и полученные результаты не являются точными значениями. Они представляют собой лишь первое приближение и дают только порядок величины.

Результаты анализа для смесей, образующихся из триэтилалюминия и три-н-бутилбора (см. табл. 1а), подробно представлены в табл. 4. Данные, приведенные в табл. 2 и 3, получены соответствующим образом.

Перегонка триметилалюминия и три-н-бутилбора при атмосферном давлении. Прибор состоит из двухгорлой колбы емкостью 250 *мл*, снабженной магнитной мешалкой и обратным холодильником, верхний конец которого соединен с приемником, содержащим 43,4 *г* абсолютного пиридина. За этим приемником имеется еще охлаждаемая до —80° ловушка. Смесь 20,45 *г* (0,284 моля) триметилалюминия и 51,95 *г* (0,285 моля) три-*н*-бутилбора нагревают при перемешивании. Только при 145—150° (в бане) начинается выделение газа (при этом наблюдается

Таблица 4

Результаты анализа равновесных смесей триэтилалюминия и три-*н*-бутилбора

Навеска				Газ			
мг		*ммоли*		*мл* (н. т. д.)	% от теоретического	состав, %	
$Al(C_2H_5)_3$	$B(н\text{-}C_4H_9)_3$	$Al(C_2H_5)_3$	$B(н\text{-}C_4H_9)_3$			C_2H_6	$н\text{-}C_4H_{10}$
224,0	368,9	1,96	2,02	106,0	80,4	49,5	50,5
232,4	727,1	2,03	3,99	119,2	87,2	30,6	69,4
223,4	1110,2	2,04	6,10	111,0	80,9	22,9	77,1
233,4	1851,5	2,04	10,3	112,4	82,8	15,7	84,3

сильное разогревание поглотительной жидкости), которое заканчивается через 2 часа. Остальной триметилбор отгоняется при постепенном повышении температуры бани до 280°. Степень переалкилирования можно определить по составу газов, выделяющихся прн алкоголизе остатка. При нагревании выше 200° преобладает отщепление бутена (конденсация при —80°). При этом для алюминийорганического остатка отмечается повышенное содержание гидрида (табл. 5). При 280° наблюдается осаждение алюминия.

Таблица 5

Состав (в %) газов, полученных при алкоголизе остатка

Температура, °C	CH_4	C_4H_{10}	C_4H_8	H_2	$CH_4/(C_4H_{10} + H_2)$
150	56,5	35,9	0,2	7,4	1,3 : 1
210	32,4	46,3	0,3	21,0	0,48 : 1
280	15,4	51,6	—	33,0	0,182 : 1

После отгонки пиридина (в вакууме) в приемнике остается 30,2 *г* триметилборпиридина (выход 72,8% от теоретического), т. пл. 50—52°.

Перегонка триэтилалюминия и три-н-бутилбора в вакууме. 76,7 *г* (0,42 моля) три-*н*-бутилбора и 48,0 *г* (0,42 моля) триэтилалюминия медленно нагревают при 16 *мм* рт. ст. При 55—60° (в бане) в приемник (—80°) отгоняются первые порции триэтилбора. Нагревают в течение 4—5 час. до 90—95°. Получается 73,3 *г* остатка. Алкоголиз: 296,5 *мг* остатка дают 98,6 *мл* (н. т. д.) газа, содержащего 23,8% C_2H_6; 71,6% C_4H_{10}; 4,6% H_2;

$$\frac{C_4H_8 + H_2}{C_2H_6} \approx 3 : 1.$$

Дистиллят (50 *г*) перегоняют при атмосферном давлении на короткой колонке Видмера. При 150—250° (в бане) получают 31,0 *г* (75% от теоретического) триэтилбора; остаток (16,9 *г*) состоит из три-*н*-бутилбора с примесью незначительного количества смешанных бортриалкилов.

$C_{12}H_{27}B$ (182,1); вычислено В 5,94%; найдено В 6,35% [13].

Триэтилалюминий и триизобутилбор (выделение смешанных бортриалкилов). В двухгорлой колбе емкостью 250 *мл* смешивают 72,8 *г* (0,4 моля) триизобутилбора и 45,8 *г* (10,4 моля) триэтилалюминия. Выделения тепла не наблюдается. Затем смесь, перемешиваемую магнитной мешалкой, перегоняют при пониженном давлении (50 *мм* и к концу перегонки 10 *мм* рт. ст.) в течение 10 час. и температуре бани 70—80° (т. кип. от 65 до 50° соответственно при 50 и 11 *мм* рт. ст.). Получают 48,9 *г* дистиллята; остаток составляет 64,8 *г*. Газ, полученный гидролизом 374,8 *мг* остатка, объемом 138,5 *мл* (н. т. д.) — 89% относительно количества загруженного алюминиевого соединения — содержит: 71,0% изобутана, 1,4% изобутена, 15,4% этана и 12,2% водорода (отношение $C_4 : C_2 = 4,7 : 1$).

Из дистиллята (48,9 *г*) перегонкой в вакууме на короткой колонке Видмера (максимальная температура бани 80°) получены следующие фракции (ловушку охлаждают до температуры —80°):

а) 22,9 *г* триэтилбора (конденсат в охлаждаемой ловушке, температура бани до 30°); $C_6H_{15}B$ (98,0); вычислено В 11,04%; найдено В 10,6%.

б) 10,6 *г* диэтилмоноизобутилбора (температура бани до 55°), т. кип. 33° при 18 *мм* рт. ст.; $C_8H_{19}B$ (126,0); вычислено В 8,58%; найдено В [13] 8,34%.

в) 5,8 *г* моноэтилдиизобутилбора (температура бани до 80°), т. кип. 52° при 15,5 *мм* рт. ст.; $C_{10}H_{23}B$ (154,1); вычислено В 7,02%; найдено В 7,06%.

Остаток после перегонки практически отсутствовал.

Компропорционирование триэтилбора и три-н-пропилбора. Катализатор — триэтилалюминий. Смесь 9,1 *г* (93,0 *ммоля*) триэтилбора и 13,9 *г* (99,4 *ммоля*) три-*н*-пропилбора (равновесная смесь три-*н*-пропилбор — ди-*н*-пропилмоноизопропилбор [13]) анализируют методом газовой хроматографии [метровая колонка, силиконовое масло (хромосорб 0,3—0,4 *мм*); $V = 70$ *мл/мин*, $P_a = 0,36$ *ати*, $t = 97°$, применяемое количество: 5 μ*л*, продвижение 30 *см/час*]. Получают 3 соединения (2 главные полосы, см. рисунок): площадка 43,2% — триэтилбор, площадка 6,1% — ди-*н*-пропилизопропилбор, площадка 50,5% — три-*н*-пропилбор.

К этой смеси добавляют 1,0 *мл* (около 10,5 *ммоля*) триэтилалюминия и сразу же разлагают катализатор, добавляя 5 *мл* воды (охлаждение). При газохроматографическом анализе борорганического слоя обнаружено 7 соединений (4 главные полосы, см. рисунок): площадка 13,3% — триэтилбор, площадка 0,5% — диэтилизопропилбор, площадка 36,3% — диэтил-*н*-пропилбор, площадка 1,8% — этил-*н*-пропилизопропилбор, площадка 36,3% — этил-ди-*н*-пропилбор, площадка 1,8% — ди-*н*-пропилизопропилбор и площадка 10% — три-*н*-пропилбор.

Как показали опыты, разрушать катализатор перед хроматографическим анализом совсем не обязательно. По-видимому, разделение соединений бора в газохроматографе происходит быстрее, чем возможный обратный обмен. Разрушение катализатора, безусловно, необходимо в том случае, если смешанные бортриалкилы должны быть выделены путем перегонки (что вполне возможно).

Получение алюминийтриарилов

Трифенилбор из бортетрафенилнатрия. К суспензии 90 *г* (0,262 моля) бортетрафенилнатрия в 150 *мл* абсолютного ксилола добавляют по каплям 13,7 (0,0962 моля) диэтилового эфирата трехфтористого бора. При этом тотчас же начинается реакция, сопровождающаяся выделением тепла. Затем реакционную смесь нагревают в течение 3 час. при хорошем перемешивании до 130—135° (в бане). Эфир отгоняют, а осадок (около 20 *г*) отфильтровывают из еще теплого раствора в атмосфере азота и промывают теплым абсолютным ксилолом. После этого при 12 *мм* рт. ст. отгоняют растворитель и перегоняют при перемешивании магнитной мешалкой светло-желтый остаток (80 *г*) из колбы на 250 *мл* с саблевидным отводом при 10—20 *мм* рт. ст. Получают желтоватый дистиллят (т. кип. 205—210° при 14 *мм* рт. ст.) и около 5 *г* коричнево-красного остатка. Сырой трифенилбор (дистиллят) перекристаллизовывают из 80 *мл* абсолютного ксилола. После промывки абсолютным пентаном и высушивания получают 66,5 (77,4% от теоретического) чистого трифенилбора с т. пл. 147,5—148° (бесцветный расплав); $C_{18}H_{15}B$ (242,1); вычислено В 4,47%, C_6H_5 95,53%; найдено В 4,45% [14], C_6H_5 95,63%.

Трибензилбор из бензилмагнийхлорида. Раствор бензилмагнийхлорида, приготовленный из 760 *г* (6 молей) хлористого бензила и 145,8 *г* (6 *г-атомов*) магниевых стружек, в 1 *л* абсолютного эфира обрабатывают 284 *г* (2 молями) эфирата фтористого бора в трехгорлой колбе емкостью 4 *л*, снабженной мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником. К концу добавки эфирата вследствие образования соли масса не переме-

шивается. Нагревают около 2 час. с обратным холодильником, после этого раствор с осадка сифонируют и осадок экстрагируют 500 *мл* кипящего бензола. Объединенные растворы концентрируют. Получают 306,5 *г* продукта с т. кип. 167—172° при 0,2—0,4 *мм* рт. ст. При перегонке после небольшого предгона (т. кип. доходит до 217° при 18 *мм* рт. ст.) получают всего 170 *г* (29,8% от теоретического) совершенно бесцветного трибензилбора в виде сильно преломляющей жидкости. Т. кип. при 0,1 *мм* рт. ст. 160°; $C_{21}H_{21}B$ (284,1); вычислено B 3,80%; найдено B 3,5% [13], B * 3,76%.

Примечание. При попытке получить трибензилбор (т. пл. 47°) по методу Краузе [15] получили вещество (т. пл. 48—51°), которое при ближайшем исследовании оказалось немного загрязненным тетрабензилдибороксидом, так как при добавке воды в описанном авторами способе обработки имеет место частичный гидролиз. $C_{28}H_{28}B_2O$ (402,1); вычислено B 5,38%, C 83,61%; H 7,01%; найдено B 5,18% [13], C 81,84%, H 7,58%.

Найдено соотношение $B:C_7H_7 = 1:2$. Отсутствие выделения газа в присутствии $Al(C_2H_5)_3$ свидетельствует о том, что в соединении наличие свободной группы борной кислоты не имеет места.

Трибензилборпиридин. В двухгорлой колбе емкостью 100 *мл*, снабженной обратным холодильником и капельной воронкой, растворяют 15,3 *г* (53,8 *ммоля*) трибензилбора в 8 *мл* абсолютного бензола. Затем при перемешивании прибавляют по каплям 4,39 *г* (55,5 *ммоля*) пиридина (при этом наблюдается сильное выделение тепла), причем смесь сначала желтеет, а затем снова становится бесцветной. При охлаждении смесь застывает в виде бесцветных кристаллов. Промывают абсолютным бензолом. После высушивания получают 11,1 *г* (56,4%) трибензилборпиридина. Т. пл. 132—134° (бесцветный расплав); $C_{26}H_{26}BN$ (363,3); вычислено C 85,95%, H 7,21%, N 3,85%; найдено C 85,23%, H 7,38%, N 3,82%.

Трибензилборнатрий [15]. 16,72 *г* (58,8 *ммоля*) трибензилбора и 1,23 *г* (53,5 *мг-атом*) натрия в виде мелконарезанной проволоки нагревают в 20 *мл* абсолютного ксилола при 130—150° (в бане). Металл постепенно растворяется, одновременно выпадает мелкозернистый бесцветный кристаллический осадок. После охлаждения добавляют еще 40 *мл* абсолютного ксилола и отфильтровывают. Промывают два раза 20 *мл* ксилола и 2 раза 20 *мл* абсолютного пентана. Выход 8,35 *г*. (остаток в маточнике); $C_{21}H_{21}BNa$ (307,1); вычислено Na 7,48%; найдено Na * 6,97%.

Трифенилалюминий из трифенилбора. В трехгорлую колбу емкостью 250 *мл*, снабженную капельной воронкой, магнитной мешалкой, гильзой для термометра и короткой колонкой Видмера с нисходящим холодильником, соединенным с охлаждаемым до —80° приемником, загружают 69,9 *г* (0,288 моля) трифенилбора (т. пл. 141°) и к нему медленно при хорошем перемешивании прибавляют по каплям 35,4 *г* (0,31 моля) триэтилалюминия **. При этом наблюдается сильное выделение тепла. Твердое соединение вначале не растворяется. Нагревают при пониженном давлении до 140°; примерно при 80° образуется прозрачный расплав и отгоняется 24,3 *г* (86%) триэтилбора. Остаток при охлаждении застывает в виде бесцветных кристаллов. После перекристаллизации из смеси абсолютного гексана и бензола (2 : 1) получают 61,4 *г* (82,5%) чистого трифенилалюминия с т. пл. 198—200°; $C_{18}H_{15}Al$ (258,3); вычислено Al 10,4%; найдено Al 10,5%.

Трибензилалюминий из трибензилбора. Прибор тот же, что и для получения трифенилалюминия. Из хорошо перемешиваемой смеси, состоящей из 117,1 *г* (0,412 моля) трибензилбора с т. кип. 160° при 0,1 *мм* рт. ст. и 49,1 *г* (0,417 моля) триэтилалюминия, получают при нагревании максимально до 90° при уменьшенном давлении (вначале 18 *мм* рт. ст., к концу 0,1 *мм* рт. ст.) 39,8 *г* (98,5%) триэтилбора. Остаток (125,9 *г*) представляет собой очень вязкую жидкость.

Остаток триэтилалюминия (около 1,5 *г*) может быть отогнан в высоком вакууме (максимальная температура 80°). Сырой продукт в течение нескольких недель полностью закристаллизовывается. Он может быть перекристаллизован из смеси ксилол: циклогексан (1 : 2). Совершенно бесцветный трибензилалюминий плавится при 118°. Выход 79,2%;

$C_{21}H_{21}Al$ (300,3); вычислено Al 8,98; найдено Al 8,92% [16]. Сырой продукт содержит 9,24% Al [16,9] и соответственно 0,87% C_2H_5 и 0,5% C_4H_9. Строение трибензилалюминия доказывается следующим опытом.

Гидролиз трибензилалюминия. 40,29 *г* (0,134 моля) сырого продукта (9,24% Al) растворяют в 150 *мл* абсолютного эфира (заметное выделение тепла). К раствору в атмосфере азота медленно, по каплям, прибавляют серную кислоту (20 *г* H_2SO_4 в 150 *мл* воды). При этом наблюдается очень сильное выделение тепла. После этого отделяют эфирный слой, сушат его

* Окисление пробы H_2O_2 в щелочном растворе, после нейтрализации H_2SO_4 в присутствии маннита по бромкрезолпурпуру, титрование 0,1 н. KOH также по бромкрезолпурпуру.

* Титрование 0,1 н. HCl после разложения водным метанолом.

** Анализ $Al(C_2H_5)_3$: газовый показатель равен 94,5% (95,77% C_2H_6, 4,23% C_4H_{10}), содержание алюминия — 22,6%, активность — 95,5%.

Na_2SO_4 и полностью отгоняют эфир на колонке Вигрэ высотой 60 *см*. Остаток (62,26 *г*) фракционируют при нормальном давлении на колонке высотою в 1 *м*. Получают 35,5 *г* (95,2%) толуола (т. кип. 110,8° при 760 *мм* рт. ст., n_D^{20} 1,4966); $C_{21}H_{21}Al$ (300,3); вычислено C_7H_7 91,02%; найдено C_7H_7 86,7%.

Получение три-α-нафтилалюминия из три-α-нафтилбора [15]. В двухгорлой колбе емкостью 2 *л*, снабженной мешалкой, короткой колонкой Видмера с нисходящим холодильником, соединенным с охлаждаемым до —80° приемником на 500 *мл*, суспендируют 207 *г* (0,527 *моля*) три-α-нафтилбора [15] в 200 *г* α-метилнафталина (т. кип. 115—116° при 13 *мм* рт. ст.), перегнанного над натрием, добавляют по каплям 64,5 *г* (0,547 моля) триэтилалюминия и нагревают смесь при 10 *мм* до 110—115° (в бане). При этом из кипящего растворителя отгоняется триэтилбор. Раствор в течение некоторого времени остается прозрачным, под конец выпадает желтоватый осадок. За 3,5 часа собирают 45,6 *г* (0,465 моля) триэтилбора (88,1%). Содержимое колбы вместе с абсорбированным растворителем застывает при охлаждении в твердую массу. При 0,1 *мм* рт. ст. отгоняют α-метилнафталин и остаток растворяют в 800 *мл* теплой смеси ксилола с толуолом (1 : 1). Выделившийся снова при 40—50° три-α-нафтилалюминий отфильтровывают. После трехкратной промывки 130 *мл* абсолютного пентана и последующего высушивания при пониженном давлении в атмосфере азота получают 176,8 *г* (82%) три-α-нафтилалюминия, плавящегося с разложением при температуре 212°.

$C_{30}H_{21}Al$ (408,4); вычислено Al 6,60%; найдено Al 6,50%; 6,44% [16].

Для идентификации соединения проведены следующие опыты: а) гидролиз: 9,6892 *г* (23,7 *ммоля*) вещества без доступа воздуха растворяли в 130 *мл* эфира и гидролизовали 40 *мл* 2 н. H_2SO_4. После отделения и сушки эфирного слоя растворитель отгоняли. Было получено 8,6219 *г* (67,2 *ммоля* = 94,6% от теоретического) нафталина с т. пл. 79—80°; б) окисление: 24,9 *г* вещества суспендировали в 150 *мл* абсолютного бензола и окисляли, пропуская сухой кислород; заметного выделения тепла не наблюдалось; при 80° раствор стал коричневым и три-α-нафтилалюминий растворился. После гидролиза (60 *мл* 2 н. H_2SO_4) и обработки было получено только 2 *г* (8% теоретического) α-нафтола с т. пл. 91—93°. Очевидно, окисление арилалюминиевых соединений протекает не совсем гладко, что соответствует данным других авторов *.

---

* Гильман и Марпле [17] нашли, что при окислении три-*п*-толилалюминия получается *п*-крезол также с 8%-ным выходом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bruno G., Dissertation Techn. Hochschule Aachen, 1958.
2. Rothstein E., Saville R. W., J. Chem. Soc. (London), **1952**, 2987; Auten R. W., Kraus C. A., J. Am. Chem. Soc., **74**, 3398 (1952); Parsons T. D., Ritter D. M., ibid., **76**, 1710 (1954); Parsons T. D., Silverman M. B., Ritter D. M., ibid., **79**, 5091 (1957); Torssell K., Acta Chem. Scand,, **8**, 1779 (1954); **9**, 242 (1955); Nielsen D. R., McEwen L. E., Vanderwerf C. A., Chem. and Ind., **1957**, 1069.
3. Михайлов Б. М., Щеголева Т. А., ДАН, СССР, **108**. 481 (1956); [C. A., **51**, 1026 (1957)]; Hennion G. F., McCusker P. A., Rutkowski A. J., J. Am. Chem. Soc., **80**, 617 (1958); Hennion G. F., McCusker P A., Marra J. V., ibid., **80**, 3481 (1958).
4. Stock A., Zeidler F., Ber deutsch. chem. Ges., **54**, 531 (1921) Bamford C. H., Levi D. L., Newitt D. M., J. Chem. Soc. (London), **1946**, 468.
5. Захаркин Л. И., Охлобыстин О. Ю., Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 181.
6. Köster R., Lieb. Ann. Chem., **618**, 31, 35 (1958).
7. Schomburg G., Köster R., Henneberg D., Z. analyt. Chem., **170**, 285 (1959).
8. Köster R., Studiengesellschaft Kohle mbH. Münhlheim-Ruhr, пат. ФРГ 1057600, 23/I 1958.
9. Ziegler K., Gellert H. G., Martin H., Nagel K., Schneider J., Lieb. Ann. Chem., **589**, 91, 105, 116, 121 (1954).
10. Köster R., Angew Chem., **68**, 383 (1956).
11. Köster R., Angew. Chem., **69**, 684 (1957).
12. Köster R., Angew. Chem., **71**, 520 (1959).
13. Johnson J. R., van Campen M. G., Jr., J. Am. Chem. Soc., **60**, 121 (1938).
14. Wittig G., Keicher G., Rückert A., Raff P., Lieb. Ann. Chem., **563**, 110, 120 (1949).
15. Krause E., Nobbe P., Ber. deutsch. chem. Ges., **63**, 934, 939, 940 (1930).
16. Glemser O., Thelen L., Angew. Chem., **62**, 269 (1950).
17. Gilman H., Marple K. E., Recueil Trav. Chim. Pays-Bas, **55**, 133 (1936).

Зак. [redacted]

Глава IX

АДИАБАТИЧЕСКАЯ КРИОМЕТРИЯ И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ АЛЮМИНИЙ-ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Гофман Э.

Hoffmann E., Lieb. Ann. Chem., 629, 104, 1960

Описана новая методика криоскопии. Ее применение для алюминийорганических соединений даст следующие результаты:

1) Алюминийтриалкилы с неразветвленными радикалами обнаруживают в бензоле начинающееся расщепление ассоциированных молекул только при очень малых концентрациях.

2) Алюминийтриалкилы типа $Al[CH_2CR_2R']_3$ (с $R' = H$, алкил) — мономерны.

3) Диалкилалюминийгидриды и диалкилалюминийметоксисоединения тримерны независимо от природы алкильного остатка; диалкилалюминийалкоксиды, у которых алкильные радикалы, связанные с кислородом, имеют число углеродных атомов больше 1, — димерны.

4) Соединение $(C_2H_5)_2AlO(CH_2)_2OC_2H_5$ не является простым мономолекулярным клешневидным соединением, но димеризуется через кислородные атомы, связанные с алюминием.

5) В смеси алюминийтриалкилов возможен обмен с такой большой скоростью, что криоскопически это установить невозможно. Если компоненты смеси обладают различной склонностью к ассоциации, то в ней образуются определенные преимущественно смешанные алюминийтриалкилы.

6) Между алюминийтриалкилами и диалкилалюминийгидридами возможна смешанная ассоциация, которая может привести к полному расщеплению тримерных ассоциированных молекул диалкилалюминийгидрида.

Известно, что обычный метод криоскопического определения молекулярного веса имеет ряд недостатков. Пользуясь классическим методом Бекмана, можно получить только первые, ориентировочные данные о величине молекулярного веса; кроме того, возможность применения этого метода в ряде случаев более или менее ограничена. Ввиду этого неоднократно пытались модифицировать криоскопический метод, сделав его пригодным для решения особых задач. В связи с этим необходимо упомянуть работы Крауса, Ланге и Шульца [1]. В предлагаемой работе описана дальнейшая модификация криоскопического метода, которая имеет известную общность с методикой указанных авторов, но легче и надежнее в обращении. Она будет кратко называться «адиабатическая криометрия».

Непосредственным поводом к разработке этого способа было то, что при исследованиях алюминийорганических соединений определения их молекулярных весов часто способствуют получению важных данных.

Атом алюминия имеет три валентных электрона и обладает сравнительно близкими к ядру незаполненными орбитами, поэтому практически все алюминийорганические соединения стремятся к заполнению этих орбит за счет комплексообразования или ассоциации. Такие ассоциативные или координационные связи, как правило, очень прочны и сравнимы с наиболее прочными водородными связями в органических гидроксильных соединениях (например, в карбоновых кислотах) или даже прочнее их. Они особенно прочны, если в образовании ассоциативной связи участвуют лиганды с неподеленными парами электронов (O, N, F). Сильно поляризованные связи металл — углерод и особенно металл — водород [2] также способствуют образованию прочных ассоциативных соединений.

Методом криометрии в связи с этим можно получить данные: 1) о прочности ассоциата и влиянии на нее структурных изменений в исследуемых смесях (наличие или отсутствие ассоциатов и комплексов, степень разложения их в зависимости от температуры и концентрации); 2) о степени полимеризации ассоциированных агрегатов, равновесии между полимерами различной кратности и преобладании дискретных кратностей; 3) об изменении состояния ассоциации при смешении различных алюминийорганических соединений или при смешении их с соединениями, для которых комплексообразование вряд ли возможно.

Исследования этого рода дают возможность успешно разрешить ряд проблем теории химической связи, особенно различных видов «мостиковых связей» [3], оценить реакционную способность алюминийорганических соединений, классифицировать и объяснить спектры молекулярных колебаний [4], а также изучить их диэлектрические свойства [2, 5].

Даже при применении классического криоскопического метода исследований алюминийорганических соединений предполагали получить важные и далеко идущие выводы. Специфическое определение молекулярного веса можно использовать для получения ряда данных. Так, например, точное определение молекулярного веса имеет важное значение для специфического CH-анализа, проводимого методом ядерно-магнитного резонанса [6].

Существенные недостатки классического метода криоскопического определения молекулярного веса по Бекману следующие:

1) При определении крископической разности температур нужно постоянно учитывать систематические ошибки, на что уже

давно указывалось Нернстом [7]. В некоторых случаях, в особенности при незначительной величине теплоты плавления или при незначительной скорости кристаллизации растворителя, точное определение температуры невозможно (это особенно ярко выражено при применении триизобутилалюминия в качестве криоскопического растворителя).

2) Невозможно избежать осложнений из-за образования смешанных кристаллов.

3) Возможен захват растворенного вещества образующимися кристаллами, что ведет к изменению концентрации.

4) Хорошему установлению равновесия у термометра благоприятствует выделение большого количества кристаллов, а точному определению концентрации, наоборот, — малого. Реальный случай всегда является компромиссным.

Описанный ниже метод представляет собой попытку устранить недостатки классического метода. Большим преимуществом этого метода является применение саморегистрирующей аппаратуры, которая представляет собой калориметр для определения теплоты растворения с автоматической записью температуры. Существенные особенности метода следующие:

а) Необходимость установления контролируемого истинного термодинамического равновесия. Следует исходить из определенной смеси твердая фаза — жидкость, которую хорошо термически изолируют. Загружаемое вещество, растворяясь, вызывает расплавление соответствующего количества твердой фазы, в результате чего происходит скачок температуры, который определяется тем точнее, чем лучше изолирован калориметр. Можно без промежуточных расплавлений и повторных замораживаний ввести несколько порций вещества и определить концентрационный ряд за один рабочий цикл. С растворителями, имеющими очень малую теплоту плавления и благодаря этому благоприятную для чувствительности метода высокую криоскопическую константу, измерения, очевидно, лучше проводить адиабатически, т. е. после вымораживания возможно полнее исключать при помощи хорошей изоляции теплообмен калориметра с охлаждающей баней. Возможность образования смешанных кристаллов или захвата другого вещества кристаллами при вымораживании практически исключается, так как твердая фаза вымораживается из чистого растворителя.

б) Для измерения температуры особенно подходящими оказались термисторы* (полупроводники с большим отрицательным температурным коэффициентом сопротивления), запаянные в стеклянные капилляры диаметром меньше 0,1 *мм*. Термоэлементы быстро реагируют на изменения температуры, но они

* NTC-сопротивления фирмы «Вальво Филипс» тип Н 832005Р.

недостаточно чувствительны. Термобатареи обладают высокой чувствительностью, но им присуща большая теплоемкость и плохая теплоотдача. Более точными являются термометры сопротивления, однако при употреблении последних необходимая для них большая сила тока в мостике может нарушить термическое равновесие. Термисторы более чувствительны, чем термоэлементы, и реагируют на изменение температуры быстрее, чем термобатареи и самые точные термометры сопротивления.

К сожалению, зависимость сопротивления термисторов от температуры нелинейна. Линейность зависимости между температурой и электрическим напряжением на выходе для регистрирующих приборов, безусловно, желательна. Путем соответствующего подбора величин сопротивлений на мостике можно в пределах нескольких градусов достаточно точно приблизиться к линейной зависимости [8]. Точность снижается из-за некоторого непостоянства характеристики сопротивления полупроводниковых датчиков во времени. Поэтому необходимо периодически проверять калибровку (путем определения криоскопической константы). Средняя точность совпадения параллельных определений с измерениями эталонных веществ (дифенил, хлорбензол и дифениленоксид) была выше $\pm 0,5\%$.

ОПИСАНИЕ ИЗМЕРИТЕЛЬНЫХ ПРИБОРОВ

Установка для измерения схематически показана на рис. 1. Слева — криометр (калориметр) в термостатированном сосуде, справа — низкотемпературный термостат. Криометр снабжен эвакуированной посеребренной двойной рубашкой. Шлифы служат для ввода термодатчиков и внесения проб. При помощи крана сосуд продувают инертным газом (аргоном или азотом).

Принцип действия термостата, который термостатирован охлаждающей жидкостью, легко проследить по рисунку. Он отличается простой, дешевой и к тому же надежной в эксплуатации конструкцией, а также незначительным расходом охлаждающих средств (лед и т. п.). Термостат работает не по принципу управляемого нагревания, а по принципу управляемого охлаждения путем смешения с предварительно охлажденной жидкостью (ледяная вода) из правого отделения термостата. Когда жидкость в циркуляционной системе нагреется, контактный термометр через электронное реле включает правый насос на такое время, пока не будет компенсировано отклонение температуры. Между обеими камерами находится переток. Этот способ регулирования путем смешения протекает также безынерционно, как и при регулировании электролитическим нагревом,

Сосуды термостата свариваются из поливинилхлорида, рубашка термостата заполнена изоляцией из пенопласта.

Сопротивление с отрицательным температурным коэффициентом (ОТК) (10 *ком* при 25°), необходимое для измерения

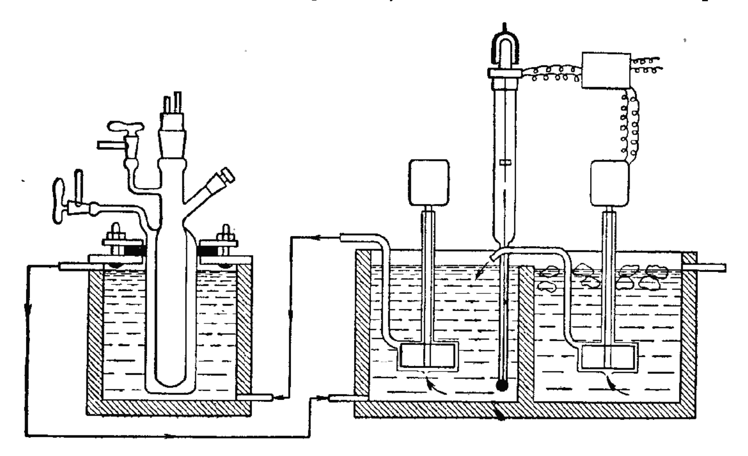


Рис. 1. Схема охлаждения и термостатирования криометра.

температуры, включено в одно из плеч мостика Уитстона (рис. 2). Напряжение для питания мостика, стабилизированное при помощи диода Ценера (контроль ведется путем измерения паде-

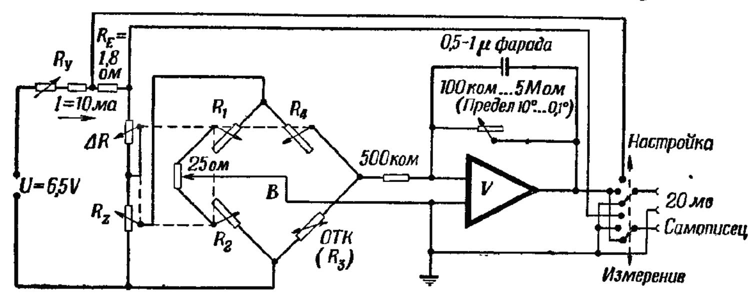


Рис. 2. Схема электрического измерения температуры.

U — стабилизированный нсточник напряжения; [illegible] — измерительный мостик; *V* — усилитель напряжения; R_y — регулировочное сопротнвленне; R_E — проверочное сопротивление; R_1, R_2 и R_4 — сравниваемые сопротивления — плечн мостика; ΔR и $R_{[illegible]}$ — корректировочные сопротнвления.

ния напряжения на эталонном сопротивлении R_E), подводится на мостик через делители напряжения R_y, ΔR и R_2, которые вместе с сопротивлениями трех других плеч мостика подбираются

по ступеням так, чтобы выходное напряжение на мостике изменялось в достаточной степени линейно в зависимости от температур термистора R_3 между —5 +21° в интервалах по 6°. Напряжение на выходе мостика, которое может быть измерено с помощью потенциометра на 25 *ом*, регистрируется компенсационным самописцем, включенным через чувствительный усилитель с высоким (по сравнению со средним поперечным сопротивлением мостика) входным сопротивлением. Вследствие сравнительно низкого внутреннего сопротивления самописца использовался усилитель со стабилизированным питанием* такого типа, как применяется в аналогичных счетных устройствах и используется для интегрирования измеряемых величин, полученных методом газовой хроматографии, магнитного протонного резонанса, инфракрасной спектроскопии и т. д. [9]. Мостик после тщательного определения температурной функции термистора настраивался так, что при коэффициенте компенсационного усилителя 1 : 20 (входное сопротивление 500 *ком*, переходное сопротивление 10 *мом*) самописец на 25 *мв* (со шкалой на 100 делений) с изменением температуры на 0,1° показывал полный отброс стрелки, что соответствует максимальной чувствительности в 10^{-3} градуса на 1 деление шкалы.

ПРОВЕДЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЯ С ЖИДКИМИ АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

В хорошо высушенный и заполненный защитным газом измерительный сосуд (криометр) отвешивают 30—50 *мл* растворителя (бензол, циклогексан, *n*-ксилол и т. п.). Высушенный растворитель можно отбирать из циркуляционной аппаратуры по Шуппу и Мекке [10], где он постоянно перегоняется над сплавом калия с натрием. После этого собирают прибор согласно рис. 3.

Через кран пропускают медленный ток аргона. На тубус *1* насаживают тройник на шлифах, имеющий с одной стороны сосуд для препарата, а с другой стороны поршневую микропипетку, закрепленную с внешней стороны с помощью эластичного резинового манжета. Заполнение дьюаровской рубашки водородом обеспечивает быстрый отвод тепла от измерительного сосуда. Оптимальная температура переохлаждения для каждого растворителя определенной чистоты устанавливается в предварительном опыте. После присоединения термостата растворитель охлаждают до тех пор, пока регистрирующий прибор не покажет, что достигнута нужная температура, и магнитной мешалкой

* Например, типа USA-3 производства фирмы «Philbrick Research Associates».

вызывают кристаллизацию. В этот момент эвакуируют изолирующую рубашку по крайней мере до 0,01 *мм* рт. ст. и устанавливают несколько более высокую температуру охлаждающей жидкости, близкую к температуре плавления растворителя. Подбирают на мостике достаточно чувствительные пределы измерения и проверяют на постоянство регистрацию температуры.

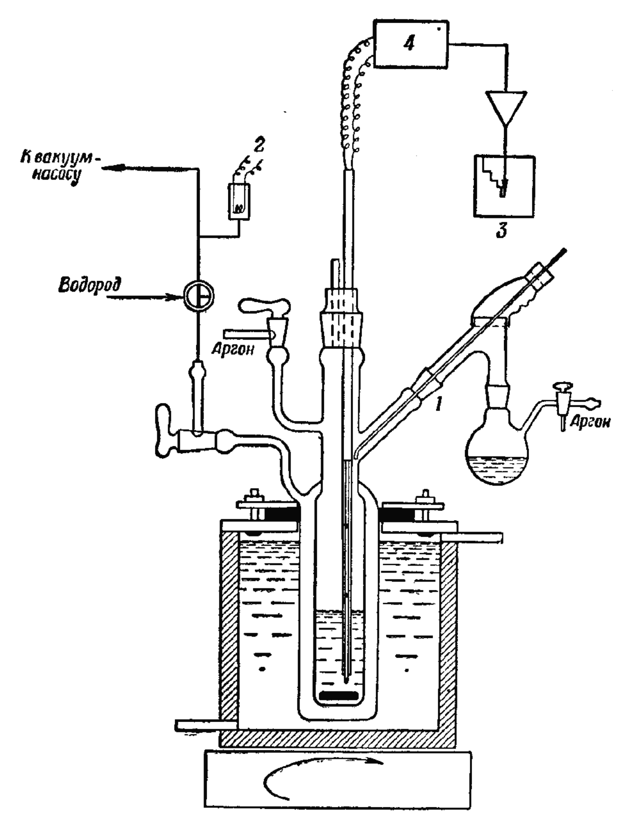


Рис. 3. Схема работы криометра в атмосфере защитного газа.

1 — тубус; *2* — вакуумметр; *3* — самописец; *4* — мостик.

Растворитель должен быть очищен путем перегонки, вымораживания и частично хроматографии (перколяция). Неустранимые незначительные примеси посторонних веществ (которые не должны реагировать с алюминийорганическими соединениями) при этом не мешают. Возможный теплообмен смеси кристаллов и

жидкости в сосуде с баней нарушает адиабатичность и приводит к изменению концентрации вследствие дальнейшего вымораживания или оттаивания и тем самым ввиду высокой чувствительности всей установки — к большему или меньшему углу наклона кривой зависимости температура — время. Температура бани в этом случае регулируется так, чтобы теплообмен проявлялся возможно слабее (горизонтальный уровень кривой). Для такой балансировки автоматическая регистрация температуры является неоценимым преимуществом.

Затем вводят пипетку, закрепленную в пробке, закрывающей резиновый манжет, в сосуд с препаратом, засасывают исследуемое соединение в пипетку и выдавливают его порциями в измерительный сосуд. Чтобы избежать ошибок вследствие образования капель на кончике пипетки, лучше всего отсчет уровня

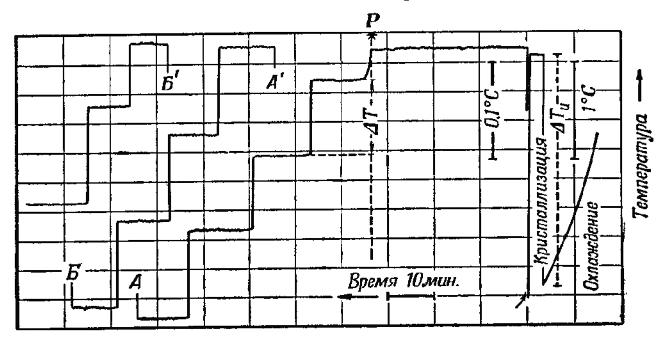


Рис. 4. Регистрация криометрического ряда концентраций. Продолжительность измерений для 9 отсчетов ~2 часа (без учета времени на подготовку).

U — переключение диапазона чувствительности от 3 до 0,3° на ширину шкалы. *P* — тепловой пик, обусловленный примесями (H_2O, O_2), взаимодействующими с металлорганическими активными соединениями. Диаграмма должна быть разрезана и сдвинута, так чтобы точки *А* и *А'* и соответственно *Б* и *Б'* совместились.

вести не после падения капли, и отсасывать жидкость после каждой добавки до начального деления. Для такой объемной дозировки надо знать плотность вещества, которая определяется путем взвешивания без доступа воздуха с помощью такой же пипетки. Калибровочная ошибка пипетки, таким образом, практически не оказывает влияния.

На рис. 4 показана типичная кривая регистрации целого ряда измерений. Разность температур находят, умножая высоту ступени, выраженную числом делений шкалы, на установленную цену деления шкалы. Неполное высушивание прибора или растворителя отмечается по небольшому пику теплоты реакции («пик загрязнения», см. стр. 143) при первой добавке. Иногда

целесообразно вначале добавить небольшое количество вещества, достаточное для разложения остатков влаги, и затем, исходя из установившегося уровня, производить дальнейшие измерения. Появляющиеся в некоторых случаях при дальнейших добавках пики происходят от того количества тепла, которое вносит при прикапывании вещество, имеющее комнатную температуру. Известно, что это устройство можно применять в качестве быстрорегистрирующего калориметра.

Установление постоянной температуры предполагает кристаллизацию достаточного количества растворителя. Если постоянная калориметра известна, то можно по регистрируемой температуре переохлаждения, теплоте плавления и теплоемкости растворителя вычислить количество твердой фазы. На эту величину следует уменьшить навеску растворителя, так как в противном случае получаются слишком низкие значения молекулярного веса.

Для используемого прибора получается, например, при применении бензола

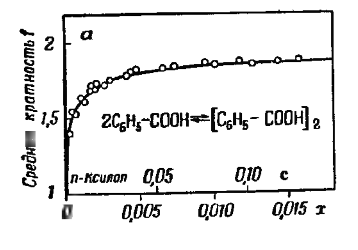
$$F \approx \Delta T_u \cdot \frac{0{,}4L+1}{30{,}5}\ г,$$

где F — количество выкристаллизованного бензола, L — навеска растворителя, *г*, ΔT_u — переохлаждение, °С.

При измерениях в бензоле отношение F/L лежит в пределах 1,5—4% (F = 0,5—1,5 *г*.). Для более точных измерений следует учитывать количество твердой фазы, которое оттаивает при добавке вещества. Вводимое при добавке вещества количество тепла вносит меньшую неточность в полученный результат (максимум 0,3 *кал*), чем теплота за счет следов влаги или теплообмена с окружающей средой). Выделяющимся в термисторе джоулевым теплом (10—100 *мквт*) можно пренебречь. Оно оказывает такое же влияние, как теплота перемешивания и неполностью устраненный теплообмен с окружающей средой. Такие эффекты обнаруживаются сразу же по наклону температурной кривой и либо компенсируются непосредственно во время эксперимента путем соответствующего подбора температуры бани, либо при расчетах на них вводится поправка. Точность описанного метода и соответственно измерительного устройства ограничена в первую очередь из-за относительно несовершенной волюметрической дозировки, а также из-за чувствительности металлорганических соединений к воздуху и влаге, вследствие чего постоянство их состава всегда проблематично. Для того чтобы заранее учитывать влияние примесей (их влияние на ассоциацию и т. д.), чистоту и общий состав веществ часто лучше определять другими методами (инфракрасная спектроскопия, комплексометрический, диэлектрометрический или калориметрический анализы [5] и т. п.), чем затрачивать усилия на тщательную, но редко совершенную очистку. Во всяком случае, рекомендуется осторожность, если обмен лигандами может повлиять на результаты. Ниже приводятся и подробно рассматриваются выборочные данные о результатах многочисленных экспериментов.

I. Измерения с бензойной кислотой и алюминийтриалкилами с неразветвленными радикалами

На рис. 5, *а* показана типичная кривая зависимости молекулярного веса бензойной кислоты как вещества с сильной тенденцией к димеризации от концентрации. Ход кривой может быть описан, если константа равновесия $K_x = x_{димер}/x^2_{мономер} = 6{,}5 \cdot 10^3$ [Вольф и Метцгер [11] нашли криоскопическим способом в бензоле $4{,}8 \cdot 10^3$ (5,4°), Майер [12] установил с помощью ультразвуковых измерений в толуоле $5 \cdot 10^3$ (10°)]. Минимальная концентрация ($x = 3 \cdot 10^{-2}$ мол. % $\sim 2{,}8 \cdot 10^{-3}$ *моль/л*) соответствует



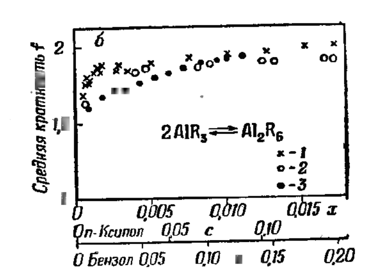


Рис. 5. Зависимость степеии ассоциации, иайденной криометрическим способом, от концентрации для беизойной кислоты в *n*-ксилоле (*а*), а также для триэтил-, три-*н*-бутилалюминии (*б*). Коистанта ассоциации $K_x = 6{,}5 \cdot 10^3$.

На осях абсцисс отложены значения *c* — концентрации (*моль/л*) и *x* — молярной доли вещества.

1 — триэтилалюминнй в бензоле; *2* — триэтилалюминий в *n*-ксилоле; *3* — три-*н*-бутилалюминий в бензоле.

навеске 12,3 *мг*. Такое измерение может служить для проверки прибора. Возможность изучения соответствующих ассоциационных равновесий $2AlR_3 \rightleftarrows Al_2R_6$ (где R — неразветвленный алкильный радикал) при температурах ниже 20°, несмотря на высокую чувствительность криометра, до сих пор отсутствовала, особенно потому, что следы воды и кислорода систематически искажают необходимые значения очень малых начальных концентраций. Все же приведенные на рис. 5, *б* результаты измерений позволяют предположить, что снижение кажущегося

молекулярного веса при наиболее низких концентрациях указывает на некоторую деассоциацию, которой, вероятно, способствует специфическое взаимодействие, т. е. образование рыхлых π-комплексов мономеров (ассоциационных радикалов) с ароматическим растворителем.

II. Измерения с индивидуальными алюминийорганическими соединениями

В табл. 1 приведены результаты измерений, проведенных главным образом в бензоле, а также *n*-ксилоле. Эти данные обсуждаются ниже.

Таблица 1

Молекулярные [redacted] и кратность ассоциации некоторых алюминийорганических соединений

Н[redacted]р опыт[redacted]	Соединение	Молекулярный вес, вычисленный по формуле	Измеренный молекулярный вес а)	Средняя кратность ассоциации
1	$Al(CH_3)_3$	72,1	147,3±0,5 (12)	[redacted]
[redacted]	$Al(C_2H_5)_3$	114,2	229 (0,2 *M*) до 194 (?) (0,005 *M*)	2 б)
3	$Al(н\text{-}C_4H_9)_3$	198,3	390 (0,08 *M*) до 318 (?) (0,005 *M*)	2 б)
4	$Al(изо\text{-}C_4H_9)_3$	198,3	200±2 (8)	1
[redacted]	$Al(CH_2CR_3)_3$ в)	360,6	360±1 (5) 376±6 (5)	1
5а г)	$Al[CH_2CH(CH_3)CH_2C(CH_3)_3]_3$	366,6	405	[redacted]
[redacted]	$Al(C_2H_5)_2H$	86,1	262,5±0,7 (24)	3
7	$Al(изо\text{-}C_4H_9)_2H$	142,2	428,3±1,6 (48)	3
8	$Al(C_2H_5)_2Cl$	120,5	243±4 (21)	2
[redacted]	$Al(CH_3)_2OCH_3$	88,1	279±1 (2)	[redacted]
10	$Al(C_2H_5)_2OCH_3$	116,1	341±4 (8)	3
11	$Al(C_2H_5)_2OC_2H_5$	130,2	278±1 (8)	2
12	$Al(C_2H_5)_2OC_4H_9$	158,2	324±3,5 (8)	[redacted]
13	$Al(C_2H_5)_2OC_2H_4OC_2H_5$	174,2	353±2 (7)	2
14	$Al(C_2H_5)_2OC_2H_4OC_2H_5 \rightarrow Al(C_2H_5)_3$	288,4	308 . . . 358 (10)	

а) В скобках [redacted] число отдельных измерений.

б) При больших разбавлениях кратность ассоциации падает.

в) CH_2CR_3 остаток типа неопентила [redacted] эмпирической формулой C_8H_{15}.

г) Измерения Штейделя по Бекману (см. стр. 103).

1. Алюминийтриалкилы с нормальными остатками (опыты 1—3), согласно литературным данным [13, 14], димерны. О возможно имеющей место зависимости степени ассоциации от концентрации было упомянуто. Димеризация алюминий-три-*н*-алкилов может быть подтверждена также изучением инфракрасных спектров и спектров комбинационного рассеивания [4]. Поглощение, которое можно приписать мономерам, для мономеров установить пока не удалось.

2. Для монофункциональных ассоциированных групп не наблюдалось установления равновесий между ассоциатами с различной кратностью. Всегда, в зависимости от условий, осуществляется только одна кратность ассоциации. При этом степень ассоциации в значительной мере зависит от мостиковых атомов, осуществляющих ассоциативную связь, и их непосредственного окружения. Согласно приводимой ниже формуле, у алюминийтриалкилов первые углеродные атомы алкильных групп являются мостиковыми атомами

```
              CH3
            H\ | /H
              .C.
            .     .
(C2H5)2 Al          Al(C2H5)2
            .     .
              .C.
            H/ | \H
              CH3
```

Незначительное влияние оказывает простое введение нормального остатка в алкильный радикал, т. е. удлинение цепи; коренное изменение вызывает разветвление цепи, [redacted] именно не только при двойном замещении у самого мостикового атома, т. е. [redacted] α-положении (триизопропилалюминий мономолекулярен [14]), но также [redacted] в β-положении относительно атома металла. Физические и химические свойства триизобутилалюминия (опыт 4), известные еще задолго до определения молекулярного веса (см. раздел VII, стр. 76), указывали на то, что это соединение может образовывать ассоциаты только в концентрированных растворах и то не очень прочные*. Молекулярно-спектроскопическими исследованиями обнаружены в жидком триизобутилалюминии обе формы, однако преимущественно мономерная [4]. Кроме триизобутилалюминия, неассоциированными являются еще два алюминийтриалкила, имеющих аналогичное строение (включая также более сильно разветвленный тринеопентилалюминий). По-види-

* На слабую остаточную ассоциацию указывают новейшие криоскопические измерения, проведенные В. П. Нейманом классическим методом в циклогексане.

мому, можно сделать вывод, что все алюминийтриалкилы с β-разветвленными остатками являются мономолекулярными.

3. В литературе есть данные о существовании соединений с кратностью полимеризации, отличающейся от 2.

Так, $(CH_3)_2AlH$ [15] и $(CH_3)_2AlOCH_3$ [16] тримерны, что может быть объяснено существованием соединений в циклической форме (см. формулы), так как у линейных цепей на концах оставались бы группы, способные к ассоциации. Для большинства диалкилалюминийгидридов установлена [2] в отличие от боранов склонность к тримеризации. Так, диизобутилалюминийгидрид по своим свойствам ближе не к триизобутилалюминию, а к другим диалкилалюминийгидридам, что является дальнейшим доказательством того, что склонность к ассоциации существенно зависит от окружения мостикового атома: в гидридах в мостике стоят только «пустые» водородные атомы

$(CH_3)_2$
Al
H H
$(CH_3)_2$ Al Al $(CH_3)_2$
H

$(CH_3)_2$
H_3C Al CH_3
O O
$(CH_3)_2$ Al Al $(CH_3)_2$
O
CH_3

Вместе с тем О. Штёйдель (см. стр. 103) нашел, что при 100° в фенантрене кратность ассоциации для диизобутилалюминийгидрида, равная ~2,4 (для диизооктилалюминийгидрида ~2,1), ниже, чем для диэтилалюминийгидрида, у которого она всегда равна трем.

Эти свойства еще яснее выражены у алкоксиалюминийдиалкилов. То, что основную роль играет окружение мостикового атома, подтверждается тем, что тримером является не только метоксидиметилалюминий (опыт 9), но и соответствующее диэтильное производное (опыт 10), в то время как этокси- и бутоксидиэтилалюминий (опыты 11 и 12) димерны.

4. Известно, что после включения кислорода в молекулу алюминийтриалкила присоединение таких доноров, как эфир и амины, невозможно, потому что алкоксигруппа вследствие сочетания индуктивного и координационного (донорного) эффектов [4] является более сильным донором, чем молекула эфира. (Это используют при так называемом «определении активности», стр. 30, а также [5].) Этот факт при молекулярной спектроскопии проявляется во влиянии ОС-поглощения в ИК-спектрах или в «химическом сдвиге» в спектрах протонного резонанса [4, 6].

Интересной иллюстрацией этих выводов является соединение $(C_2H_5)_2AlOC_2H_4OC_2H_5$ (β-этоксиэтилокси)-диэтилалюминий, полученное из моноэтилового эфира этиленгликоля и триэтилалюминия. В его молекуле имеется два донорных положения. Вследствие этого дополнение октета у атома алюминия могло быть осуществлено либо за счет внутримолекулярного насыщения при помощи группы OC_2H_5 с образованием пятичленного кольца, либо димеризацией через алкоксильный кислород (автокомплексообразование). Найденный молекулярный вес (13) ясно показывает, что имеет место второй случай, но димерное соединение в таком случае имеет на каждую двойную молекулу две эфирные группы, к которым может присоединяться с образованием нормальной донорно-акцепторной связи, например триэтилалюминий. Если триэтилалюминий добавлен в правильном молярном соотношении, то в случае прочной связи молекулярный вес должен быть равен 576. Фактически измерения дали более низкое значение, зависящее от концентрации. Это значит, что эфирный кислород в этилгликолевом остатке является более слабым донором, чем в обычных эфирах, так что продукты присоединения склонны к распаду или изменение эфирного кислородного атома за счет образующейся донорно-акцепторной связи (возникновение более высокого дипольного момента [2, 5]) ослабляет тенденцию к ассоциации через алколсигруппы. Естественно, можно полагать, что оба фактора действуют одновременно.

III. Измерения в смесях триметилалюминия и триизобутилалюминия

Наблюдения, сделанные на системе триметилалюминий — триизобутилалюминий (рис. 6), интересны во многих отношениях. Если в криометре в бензол вносить триизобутилалюминий в виде двух следующих друг за другом порций, то при добавлении первой на криометрической кривой образуется сначала небольшой пик примесей *А*, после чего устанавливается температурный уровень, соответствующий общему количеству триизобутилалюминия *Б*. После этого добавляют триметилалюминий приблизительно в соотношении $Al(CH_3)_3 : Al(изо\text{-}C_4H_9)_3 = 1:2$. Хотя триметилалюминий, конечно, не может содержать реагирующих с металлорганическими соединениями активных примесей (H_2O, O_2), вначале наблюдается резкий скачок температуры (*Р*), который на кривой во много раз превосходит пик примесей (*А*). Следовательно, здесь действительно наблюдается выделение тепла, которое легко измерить в таком же устройстве, но в отсутствие данной фазы.

Уже несколько лет назад Лемкуль [17] обратил внимание на то, что при смешивании триметилалюминия с триизобутилалю-

минием выделяется тепло. Это дало повод Циглеру и сотрудникам (см. гл. X, стр. 165) провести аналогию между триметилалюминием и хлористым алюминием, при смешивании которого с алюминийтриалкилами наблюдается подобное явление. При добавлении хлористого алюминия протекает реакция

$$2AlR_3 + AlCl_3 \longrightarrow 3AlR_2Cl.$$

Поэтому разогревание при смешении двух указанных выше алюминийтриалкилов, наблюдавшееся Лемкулем, свидетельствует о преимущественном образовании $(изо\text{-}C_4H_9)_2Al(CH_3)$. При перегонке Лемкуль получил снова триметилалюминий (предгон) и триизобутилалюминий.

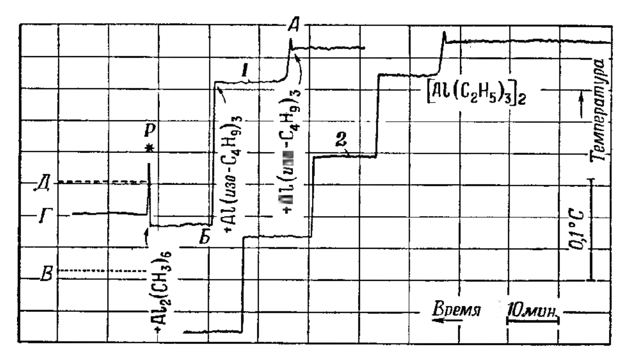


Рис. 6. Результаты криометрических измерений смесей триизобутилалюминия и триметилалюминием в бензоле.

Криометрическая кривая на рис. 6 в соответствии с ранее полученными с помощью инфракрасной спектроскопии [4] результатами окончательно доказывает, что процесс такого рода действительно имеет место. Температурная кривая далее идет не ступенчато вниз (при взаимной индифферентности обоих веществ она должна находиться около *В*), а располагается значительно выше горизонтали *Г*. При этом наблюдается не увеличение числа ассоциированных частиц, а, наоборот (несмотря на добавку другого вещества), заметное уменьшение. Согласно уравнению:

$$4Al(изо\text{-}C_4H_9)_3 + 1\,(CH_3)_2Al\langle\!\!\begin{array}{c}CH_3\\ CH_3\end{array}\!\!\rangle Al(CH_3)_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow 3\,(изо\text{-}C_4H_9)_2Al\langle\!\!\begin{array}{c}CH_3\\ CH_3\end{array}\!\!\rangle Al(изо\text{-}C_4H_9)_2$$

число частиц должно сокращаться в отношении 5 : 3, если обмен алкильными радикалами полный, и уже один метильный остаток при алюминии наряду с двумя изобутильными приводит к полному восстановлению склонности к ассоциации. Поэтому должна появиться новая горизонталь *Д*. В количественном отношении это не совсем так, поскольку речь идет об ориентировочном опыте, в котором применялись не очень чистые вещества (известно, что даже незначительное окисление очень ощутимо вследствие склонности метоксисоединений к тримеризации) и не все требования были выполнены. Это становится особенно наглядным, если сравнивать рассмотренную выше регистрационную кривую смеси (*1*) с кривой (*2*), полученной при проведении опыта, в котором последовательно были внесены 4 пробы триэтилалюминия.

Описанный выше опыт (см. рис. 6) однозначно доказывает, что предположения Циглера и сотрудников (см. гл. VII, стр. 94) о самопроизвольном обмене алкильными группами между алюминийтриалкилами действительно верны и обмен протекает исключительно быстро. Регистрационные кривые не позволяют обнаружить никаких последующих явлений, связанных с изменением числа частиц. Непосредственно после смешения и быстрого затухания температурного подъема, вызванного теплотой реакции и достигающего приблизительно 0,05°, достигается конечное состояние. Подобный вывод для аналогичного взаимодействия между триизобутилалюминием и триэтилалюминием может быть сделан косвенно из спектров протонного резонанса [12].

Однако такой же опыт указывает на то, что в определенных смесях двух алюминийтриалкилов в основном присутствуют смешанные алюминийтриалкилы. Представления Циглера и его сотрудников основывались на том, что смешанные алюминийтриалкилы должны находиться в смеси одновременно с тремя другими возможными формами (наряду с R_2AlR' также еще $RAlR'_2$, AlR_3, AlR'_3). Однако в рассматриваемом здесь случае (и в других подобных) константы равновесия таковы, что определенные смешанные алюминийтриалкилы являются предпочтительными. Очевидно, этого можно ожидать в тех случаях, когда в смешанном триалкилалюминии присутствуют наряду с сильно разветвленными радикалами неразветвленные, и особенности метильный остаток. Присутствия уже одного такого остатка на 1 атом алюминия достаточно, чтобы полностью восстановить склонность к ассоциации: два неразветвленных остатка обеспечивают образование мостика в двойных молекулах. Наблюдаемый тепловой эффект соответствует энергии образования двух новых пар мостиковых связей.

10 Зак. 2658.

На склонность к ассоциации алюминийтриалкилов значительно меньше влияет рост цепи, чем введение разветвленных алкильных остатков. Молекулярные веса алюминий-три-*н*-алкилов указывают на то, что (по крайней мере до концентрации 0,08 *моль/л*) в бензольных растворах преобладают димеры (см. стр. 139). Для смесей таких алюминийтриалкилов, равно как и для смесей различных алюминийтриалкилов, содержащих только разветвленные остатки, должно оправдываться упомянутое выше, постулированное Циглером состояние полного обмена, при котором константа равновесия примерно равна 1. Существует мнение, что метильный остаток по сравнению с другими способствует образованию наиболее прочных мостиковых связей. Поэтому, вероятно, при сочетании метильных и *н*-алкильных остатков у алюминия действительно метильные радикалы образуют более прочные мостики, тогда как при сочетании метильного остатка (или вообще *н*-алкильного) с изобутильным или другим разветвленным остатком это преимущество, наверное, менее ярко выражено. О влиянии примеси триметилалюминия на реакционную способность триэтилалюминия указывают опыты Циглера и Зелля (гл. X); данные Кёстера и Бруно (см. стр. 115) дают представление о величине константы равновесия в смесях алюминий- и боралкилов с различными алкильными остатками.

IV. Измерения в триизобутилалюминии как растворителе *

Во всех обсужденных выше опытах в качестве растворителей применяются традиционные бензол, *n*-ксилол, т. е. растворители, которые, согласно литературным данным, использовали ранее в стандартных бекмановских аппаратах. Однако сделать выводы из описанных далее исследований можно только при последовательном проведении нового метода.

Осуществление этого метода становится возможным при применении несколько необычного криоскопического растворителя— триизобутилалюминия. Аппарат Бекмана, как показывают многие неудачные опыты Штейделя, здесь совершенно непригоден. Растворитель кристаллизуется медленно, и точка застывания недостаточно четко выражена. В этом случае переход тепла благодаря замедлению установления равновесий температуры на поверхности раздела фаз столь медленный, что при бекмановском методе преобладает не связанный с ним переход тепла между термометром и окружающей средой (охладительная баня) [7]. Ввиду этого никакое четкое, не говоря уже о воспроизводимом, установление термометра на температуру плавления невозможно. При помощи адиабатической криометрии измерения удается провести сразу же. Триизобутилалюминий плавится при +3,8°, т. е. почти при той же температуре, что и бензол; это позволяет вносить его в аппаратуру, не изменяя настройки мостика.

* Измерения проведены в сотрудничестве со Штейделем.

Криоскопическая константа была определена с циклогексаном, изооктаном, бензолом и *цис-транс-транс*-циклододекатриеном. Ее значение соответственно 4,39 ± 0,025 (6 измерений); 4,42±0,02 (6 измерений); 4,75±0,03 (8 измерений) и 4,70±0,09 (6 измерений). Необходимо отметить, что две последние величины заметно отличаются от предыдущих. Несмотря на это несовпадение, вычислено среднее значение 4,57 ± 0,05. Величина не имеет абсолютного значения, поскольку она получена с учетом поправок на неточности измерительной аппаратуры (например, отклонения цены деления градуса электротермометра и неточности измерения количеств от калибровки). Это значение соответствует удельной теплоте плавления триизобутилалюминия, равной приблизительно 34 *кал/г*.

Предпосылки, делающие интересными измерения в этом растворителе, изложены Циглером и сотрудниками в гл. VII настоящего сборника (см. стр. 76, 95). Прежде всего они должны разъяснить два вопроса, которые авторам пришлось решить в своих работах. Первый касается состояния диалкилалюминийгидридов с разветвленными остатками в смеси с соответствующими алюминийтриалкилами. Авторы имели основания для предположения, что должна существовать известная тенденция к образованию смешанных ассоциатов типа $R_2AlH \cdot AlR_3$. Если это верно, то диизобутилалюминийгидрид в триизобутилалюминии должен иметь молекулярный вес неассоциированного соединения. Это подтвердилось измерениями, которые дали значение молекулярного веса, близкое к вычисленному по формуле [147 ± 6 (4); вычислено 142,2].

Естественно, что это справедливо только в условиях опыта, т. е. примерно при +3° и (как обычно в криометрии) при большом избытке триизобутилалюминия. Условия исследований Циглера и сотрудников были иными, т. е. температура около 100°, меньший избыток триэтилалюминия и присутствие разбавителя. Их вывод о существовании указанных смешанных ассоциатов понятен из приведенных ими аргументов. Измерения автора этой статьи должны служить подтверждением выводов Циглера с сотрудниками, несмотря на иные условия.

Этот вывод может объяснить другое наблюдение, сделанное при перегонке триэтилалюминия. При низких температурах (20—35°) и сильно пониженном давлении присутствующий гидрид собирают в качестве предгона, в то время как другие исследователи установили, что при температурах выше 100°, наоборот, гидрид содержится в остатке от перегонки. Очевидно,

при низких температурах упругость пара определяется смешанными гидридными ассоциатами, которые имеют наименьший молекулярный вес из всех имеющихся в смеси молекулярных единиц Al_2R_6, $Al_3R_6H_3$ и AlR_3, AlR_2H. Наоборот, при высоких температурах в пары переходит мономерный неассоциированный триалкилалюминий как вещество с наименьшим молекулярным весом до тех пор, пока не будет достигнута температура, при которой расщепляются более прочные связи Al—H—Al (см. значение энергии ассоциации гидрида [2]).

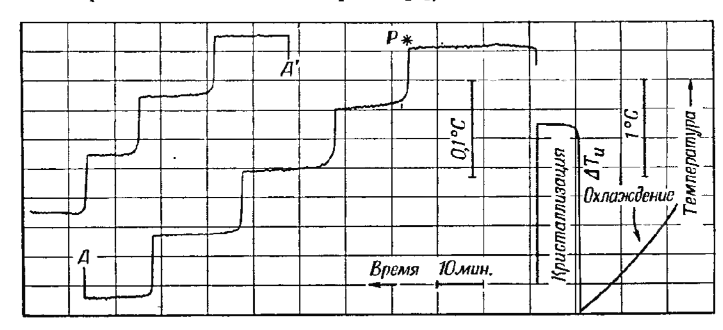


Рис. 7. Результаты криометрических измерений $Al[CH_2CH(C_2H_5)C_4H_9]_3$ в триизобутилалюминии [illegible] растворителе. Тепловой пик загрязнений в точке *P* отсутствует. Установление фазового равновесия замедленное — закругленные углы, которые видны также при добавке индифферентных эталонных веществ, например изооктана.

Вторым вопросом является обмен алкильными остатками. Если смешать два различных, неассоциированных триалкилалюминия, из которых один служит также криоскопическим растворителем, то вследствие увеличения образования смешанных алюминийтриалкилов число частиц повышается, т. е. мнимый молекулярный вес снижается как раз до одной трети истинного значения, если избыток одного из компонентов (растворителя) велик

$$R_3A' + 2R'_3Al \longrightarrow 3R'_2RAl.$$

Этот эксперимент является наглядным только [redacted] том случае, когда оба компонента мономолекулярны, так как в противном случае после перегруппировки число частиц вследствие ассоциации уменьшается и соотношения компонентов усложняются. Опыты показали следующее:

а) $Al[CH_2CH(C_2H_5)C_4H_9]_3$ [redacted] триизобутилалюминии.

Найдено 124,5 ± 0,8 (17) ~1/3 молекулярного веса, вычисленного по формуле (366,6).

б) $Al(C_8H_{15})_3$ [redacted] триизобутилалюминии.

Найдено 124,2 ± 0,6 (11) ~1/3 молекулярного веса, вычисленного по формуле (360,6).

Радикал C_8H_{15} является (см. стр. 140) остатком неопентильного типа CH_2CR_3. Это еще одно доказательство обмена алкильными радикалами.

Чтобы иметь представление о воспроизводимости результатов таких измерений [redacted] $Al(изо\text{-}C_4H_9)_3$, приведена запись измерений (табл. 2), а также их регистрация (рис. 7).

Таблица 2

Результаты криометрических измерений в триизобутилалюминии как растворителе

Исследуемое вещество	ΔT_u [а)], °C	Количество растворителя, г	Количество исследуемого вещества, г	ΔT, [б)] °C	Измеренный мол. вес
$Al(CH_2CR_3)_3$ (Ср. № 5 [redacted] табл. 1)	1,98	34,45	0,131	0,138	125,5
		34,52	0,218	0,231	125
		34,56	0,278	0,294	125
		34,60	0,344	0,364	125
		34,63	0,407	0,433	124
		34,67	0,470	0,498	124,5
					Средний = 125±0,3
$Al[CH_2CH(C_2H_5)C_4H_9]_3$	1,62	41,63	0,083	0,072	126,5
		41,67	0,167	0,144	127
		41,72	0,246	0,213	126,5
		41,76	0,331	0,288	126
		41,80	0,424	0,369	125,5
		41,85	0,508	0,444	125
		41,89	0,587	0,514	124,5
		41,93	0,669	0,586	124,5
		41,98	0,754	0,657	125
		42,02	0,832	0,721	125,5
					Средний = 125,5±0,7

а) ΔT_u — переохлаждение; количество растворителя [illegible] поправкой на данную фазу (с таким же значением, как бензол).

б) ΔT — понижение температуры замерзания (данные, как и количества вещества, кумулятивные).

ЛИТЕРАТУРА

1. Kraus C. A., Vingee R. A., J. Am. Chem. Soc., 56, 511 (1934); Batson F. M., Kraus C. A., J. Am. Chem. Soc., 56, 2017 (1934); Ebert L., Lange J., Z. physik. Chem. Abt. A 149, 389 (1930); Lange J., Z. physik. Chem. Abt., A 186, 291 (1940); Schulz G. V.,

Marzolph H., Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem., 58, 211 (1954).
2. Hoffmann E. G., Schomburg G., Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem., 61, 1101, 1108, 1113 (1957).
3. Hoffmann E. G., Schomburg G., IUPAC-Symposium on Hydrogen Bonding, Ljubljana 1957; Hydrogen Bonding, Pergamon Press Ltd., London, 1959, 509.
4. Hoffmann E. G., Schomburg G., III. Europ. Meeting on Molecular Spectroscopy, Freiburg/Brsg. 1957; Proceedings of the IV. Meeting on Molecular Spectroscopy, Bologna 1959, Pergamon Press Ltd., London (в печати).
5. Hoffmann E. G., не опубликовано; Hoffmann E. G., Tornau W., [redacted] опубликовано.
6. Hoffmann E. G., Z. analyt. Chem., 170, 177, 200 (1959).
7. Nernst W., Theoretische Chemie, 11—15 Aufl., F. Enke-Verlag, Stuttgart 1926, S. 303.
8. Zeffert B. M., Witherspoon R. R., Analytic. Chem., 28, 1701 (1956).
9. Hoffmann E. G., Z. analyt. Chem., 164, 182, 208 (1958); ibid., 170, 177 (1959).
10. Schupp R. L., Mecke R., Z. Elektrochem. angew. physik Chem. 52, 54 (1948).
11. Wolf K. L., Metzger G., Lieb. Ann. Chem., 563, 157 (1949).
12. Maier W., Internationales Kolloquium über schnelle Reaktionen, Hahnenklee 1959, Vorabdruck, S. 167; Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem., 64 (1960) (в печати).
13. Laubengayer A. W., Gilliam W. F., J. Am. Chem. Soc., 63, 477 (1941).
14. Pitzer K. S., Gutowsky H. S., Am. Chem. Soc., 68, 2204 (1946).
15. Wartik T., Schlesinger H. I., J. Am. Chem. Soc., 75, 835 (1953).
16. Davidson N., Brown H. C., J. Am. Chem. Soc., 64, 316 (1942).
17. Lehmkuhl H., Mülheim — Ruhr, Privatmitteilung.

Глава X

РЕАКЦИИ СВЯЗЕЙ АЛЮМИНИЙ — УГЛЕРОД С ОЛЕФИНАМИ [1]

Циглер К., Геллерт Г., Цозель К., Хольцкамп Э., Шнейдер И., Зёль М., Кроль В. [2]

Ziegler K., Gellert H., Zosel K., Holzkamp E., Schneider J., Söll M., Kroll W., Lieb. Ann. Chem., 629, 121, 1960

Дается более подробное описание [redacted] принципе уже известной [3, 4] реакции присоединения алюминийтриалкилов к олефинам. В статье рассматриваются следующие вопросы:

1. Образование высших алюминийтриалкилов из низших путем присоединения этилена. Даны указания об оптимальных условиях реакции, в том числе и для непрерывного метода, о подавлении побочных реакций (в особенности реакций вытеснения), [redacted] также выведено уравнение распределения образующихся продуктов реакции.

2. Взаимодействие исходных продуктов с алюминийалкилами, имеющими нечетное число атомов углерода. Триметилалюминий не способен к ступенчатому присоединению этилена, так как первый этап процесса присоединения ($alCH_3 \rightarrow AlC_3H_7$) протекает для этого слишком медленно. В присутствии триметилалюминия скорость присоединения других алюминийтриалкилов к этилену уменьшается. Обсуждаются возможные объяснения этого явления. Трипропилалюминий легко присоединяет этилен, превращаясь [redacted] высшие алюминийтриалкилы с нечетным числом атомов углерода.

3. Первые кинетические измерения скорости присоединения алюминийтриалкилов к этилену показывают, что основной стадией процесса является истинно бимолекулярная реакция

$$R \cdot al + C_2H_4 \longrightarrow RC_2H_4al,$$

в которой принимает участие исключительно мономолекулярный алкилалюминий, [redacted] не ассоциированные молекулы $(R_3Al)_2$. Так как скорость реакции вытеснения

$$RCH_2CH_2al + C_2H_4 \longrightarrow RCH{=}CH_2 + C_2H_5al$$

определяется лишь мономолекулярной реакцией диссоциации

$$RCH_2CH_2al \longrightarrow RCH{=}CH_2 + „alH",$$

то алюминийтриалкилы, содержащие радикалы выше этильного,

реагируют преимущественно по типу вытеснения при низком и по типу достройки при высоком давлении этилена.

4. Превращение продуктов достройки в насыщенные углеводороды (путем гидролиза) и в олефины (путем вытеснения и гидролиза).

5. Реакции алюминийтриалкилов с высшими олефинами (в особенности пропиленом и α-олефинами). Гладкое образование продуктов присоединения в этом случае невозможно, так как за каждым актом присоединения непосредственно следует быстрое вытеснение. Предпочтительной реакцией является поэтому прямая каталитическая димеризация

$$2RCH{=}CH_2 \longrightarrow RCH_2CH_2C(R){=}CH_2.$$

Продукты присоединения 1 : 1 типа $RCH_2CH_2CH(R)CH_2al$ образуются лишь косвенным путем в небольшом количестве, определяемом условиями равновесия при длительном времени реакции. Если олефины и алкилалюминий имеют различные углеродные скелеты, то имеет место равновесная реакция

$$RCH{=}CH_2 + R'CH_2CH_2al \rightleftarrows RCH_2CH_2al + R'CH{=}CH_2.$$

Исключением является лишь присоединение триэтилалюминия к α-олефинам, так как в этом случае равновесие сдвинуто в сторону этилалюминия.

6. Определение применимости правила Марковникова (т. е. образование продуктов присоединения с Al у первичных атомов C). При 180—200° образуются продукты по реакции, не подчиняющейся правилу Марковникова, с выходом около 5%.

7. При применении реакций, описанных в пункте 5, к циклическим олефинам и 1,2-диалкилэтиленам выяснилось, что они идут только с циклопентеном и циклооктеном. При реакциях олефинов с прямой цепью и центральной двойной связью, имеющих умеренное количество атомов углерода, происходит преимущественно перемещение двойной связи, катализируемое алюминийорганическими соединениями: β-бутилен, пентен-2, гексен-3 реагируют медленно, образуя димеры соответствующих α-изомеров. Особенности реакций олефинов с бо́льшим числом атомов углерода еще подробно не изучены.

В обзорных статьях Циглера шла речь о том, что открытое тридцать один год тому назад на примере бутадиена и алкильных соединений щелочных металлов [5] и доказанное позднее также для этилена [6] присоединение металлалкилов к олефинам возможно для производных первых трех групп периодической системы. При этом оптимальными возможностями разностороннего применения обладают соединения алюминия [3, 4, 7].

Когда алюминийтриалкилы присоединяются к олефинам, продуктами реакции снова являются алюминийалкилы. В большинстве случаев первичные продукты присоединения все же не сохраняются, а тотчас же вступают в последующие реакции (в особенности в реакции обмена или вытеснения). Эти реакции могут привести к полному исчезновению первичных продуктов присоединения и регенерации исходных алюминийтриалкилов. Такие реакции протекают частично или полностью каталитически [3, 4]. Совершенно гладко протекающие реакции присоединения (стехиометрические реакции) наблюдались лишь в следующих случаях: при присоединении алюминийалкилов к этилену

$$R{-}al^{*} + nC_2H_4 \longrightarrow R{-}(C_2H_4)_n{-}al$$

и при образовании неопентилалюминия из триметилалюминия и изобутилена

$$(CH_3)_2C{=}CH_2 + CH_3{-}al \longrightarrow (CH_3)_3C{-}CH_2{-}al.$$

Неопентилалюминию посвящена гл. XIV (см. стр. 256), так что здесь будет рассмотрена лишь первая из двух реакций.

ВЫСШИЕ АЛЮМИНИЙТРИАЛКИЛЫ ИЗ НИЗШИХ И ЭТИЛЕНА

Реакция достройки

По реакции достройки можно получить из этилена с помощью алюминия и некоторого количества водорода (если комбинировать $Al + 1{,}5H_2 + 3C_2H_4 \rightarrow (C_2H_5)_3Al$) практически все первичные алифатические соединения с длинной цепью, имеющие четное число углеродных атомов (о соединениях с нечетным числом см. стр. 162), а также, естественно, все *н*-парафины и, как будет показано, все α-олефины. По сравнению с применением литийалкилов [6], реагирующих аналогичным образом, данный метод значительно дешевле, что является его преимуществом. Однако применение его ограничивается тем, что у α-разветвленных алюминийалкилов, как правило, вместо достройки цепи происходит преимущественно вытеснение олефина, например в случае с триизобутилалюминием [3].

Реакция достройки характеризуется целым рядом особенностей, которые необходимо знать для успешного ее проведения.

1. Для реакции требуется температура порядка 90—120° и давление этилена не ниже 80 *ат*. При более низком давлении появляются осложнения (ср. стр. 159).

---

* $al = {}^{1}/_{3}\,Al$.

2. Реакция происходит лишь тогда, когда все три валентности алюминия заняты углеродом. Это правило не распространяется на соединения, у которых одна из связанных с алюминием групп представляет собой винильный, замещенный винильный или же алкинильный радикал. В этом случае реакция с этиленом не идет (об особом положении триметилалюминия см. стр. 163). В соответствии с правилом такие вещества, как $(C_2H_5)_2AlCl$, $(C_2H_5)_2AlOR$, $C_2H_5Al(OR)_2$, и подобные им не вступают с этиленом в реакцию присоединения. (О достройке таких веществ, катализированной алюминийтриалкилами, см. раздел XI, стр. 210).

3. С комплексными соединениями типа $Na[Al(C_2H_5)_4]$ и $Na[Al(C_2H_5)_3F]$ присоединение происходит значительно труднее, чем с собственно алюминийтриалкилами.

4. Реакция роста (достройки) алюминийалкилов идет не слишком быстро. При 95—105° и 80—90 *ат* 1 моль алюминийтриалкила в среднем присоединяет в час 1 моль этилена. Для превращения 3 этильных радикалов в 3 бутильных радикала требуется при этих условиях около 3 час., в 3 гексильных радикала — 6 час. и т. д.

5. Поскольку повышение температуры ведет к увеличению скорости реакции, весь ход реакции видоизменяется. Теплота реакции, практически равная теплоте полимеризации этилена (около 22 *ккал/моль*), выделяется внезапно, что приводит к неравномерному повышению температуры. При этом появляются всякие осложнения и часто реакция заканчивается вспышкой, сопровождающейся полным разложением этилена на метан, водород и углерод. Предельными условиями для взрыва при опытах в небольших лабораторных автоклавах являются: температура 125° и давление 125 *ат* (для чистого триэтилалюминия). Будут ли эти условия предельными для крупных реакторов, неизвестно. Если же исходить из высших алюминийтриалкилов или же разбавлять триэтилалюминий насыщенным углеводородом, то опасность такого саморазложения уменьшается. При непрерывном ведении процесса в больших масштабах должен быть обеспечен непрерывный отвод тепла путем соответствующего выбора конструкции реактора (длинные трубчатые реакторы, см. стр. 187).

6. Спокойное ступенчатое присоединение этилена в определенных случаях прерывается в результате реакции вытеснения, идущей

$$R—(CH_2—CH_2)_n—al + C_2H_4 \rightleftarrows R—(CH_2—CH_2)_{n-1}—CH{=}CH_2 + C_2H_5al$$

с выделением олефина. Если давление этилена достаточно высоко — о влиянии давления речь будет идти дальше, — влияние этой побочной реакции, как правило, незначительно. Чистые продукты реакции содержат около 0,1—0,2 моля двойных связей на 1 *л*, причем олефины, содержащиеся в них, представляют собой α-олефины с прямой цепью. Надо полагать, что их можно устранить путем дополнительной обработки небольшим количеством диалкилалюминийгидрида. Если же во время синтеза произошел перегрев или же присутствовали следы катализатора (см. ниже, пункт 7), содержание олефина увеличивается — олефины могут превратиться в основной продукт, — тогда образуются преимущественно 1,1-двузамещенные этилены $R(R')C{=}CH_2$ путем вторичной димеризации α-олефинов. Появляются также олефины с двойной связью в середине цепи.

7. Наиболее активным катализатором реакции вытеснения, как уже неоднократно указывалось [8—10], является никель, в особенности в коллоидальном состоянии. Применения никеля можно избежать при проведении реакции в специальных условиях; часто (но не всегда) отмечается усиленное образование олефина также в присутствии щелочи. Если в течение некоторого времени применяющийся этилен обрабатывать (с целью полной его очистки) расплавленным алюмотетраэтилнатрием, то наблюдается идущая без видимой сначала причины интенсивная реакция образования олефина, т. е. реакция, обратная реакции достройки. Добавляя некоторое количество диэтилалюминийхлорида к алюминийтриалкилу, этого осложнения можно избежать. Однако только замещение не вызывает изменения скорости реакции. Необходимо удалить следы щелочи. Возможно, щелочь действует косвенно, растворяя следы тяжелых металлов материала, из которого изготовлен автоклав. С триалкилалюминием, содержащим некоторое количество диэтилалюминийхлорида, в стальном автоклаве (желательно, чтобы в нем никогда прежде не производилось гидрирование с никелем в качестве катализатора), как правило, удается провести реакцию достройки, в особенности при втором—третьем повторении.

8. Если исходить из триэтилалюминия и получать из него высшие алюминийтриалкилы, то в первом приближении будет справедливо положение, что все имеющиеся в реакционной смеси связи Al—C в каждый данный момент времени имеют равную возможность присоединиться к новой молекуле этилена. Это значит, что константы равновесия бимолекулярных реакций

$$H—(C_2H_4)_n—al + C_2H_4 \longrightarrow H—(C_2H_4)_{n+1}—al$$

одинаковы для всех значений n (кроме $n = 0$). Могут быть незначительные отклонения от этого правила, и, по-видимому, они действительно имеют место в начале ряда. Однако их можно не учитывать. Распределение продуктов реакции (его легко определить на основании результатов точной разгонки или газохроматографического анализа парафинов, полученных при гидролизе)

соответствует с некоторым приближением математическому выражению

$$x_{(p)} = \frac{n^p \cdot e^{-n}}{p!}.$$

Эту формулу можно вывести из только что приведенного принципа независимости константы скорости реакции от длины цепи. Здесь n — число молей этилена, израсходованного по уравнению

$$\text{R—al} + n\text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{R—(C}_2\text{H}_4)_n\text{—al}$$

на один эквивалент R—al, p — количество молекул этилена [redacted] отдельных углеродных цепях, $x_{(cp)}$ — молярная доля цепей с p присоединенными молекулами этилена. Вопросы, связанные с этим, рассматривает Веслау [redacted] следующей статье настоящего сборника (см. стр. 247).

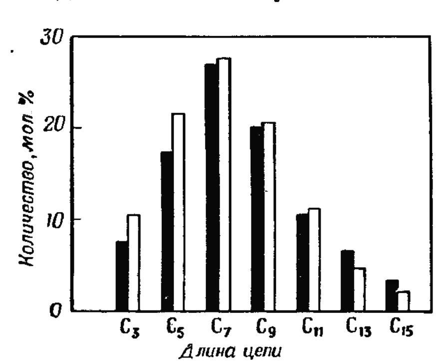


Рис. 1. Распределение [redacted] длине цепи в продукте реакции

$$\text{C}_3\text{H}_7\text{—al} + 2{,}2\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{—(C}_2\text{H}_4))_{2,2}\text{—al}$$

(получено из парафинов гидролизом).

■ — найденные; □ — вычисленные величины.

Примеры подобных распределений для различных значений n, наглядно характеризующие эту закономерность, приведены в табл. 1. С помощью этой таблицы можно легко (в случае необходимости путем интерполяции) построить кривую распределения для практически особенно важного случая образования продуктов реакции средней величины.

Кривая распределения будет тем более пологой, чем больше количество присоединенных молекул этилена. Если хотят синтезировать продукт со сравнительно узким диапазоном количества атомов углерода, рекомендуется, насколько это возможно, исходить из какого-либо высшего гомолога триэтилалюминия, например из три-*н*-бутилалюминия, полученного из α-бутилена, причем бутилен очень легко может быть получен димеризацией этилена (ср. ниже, стр. 216 и 295).

Существует возможность вести подобный синтез «антистатистически» с помощью особых приемов [8]. Этот вопрос будет рассмотрен подробно в одной из дальнейших работ (ср. также стр. 227).

На рис. 1 приведено сравнение экспериментально полученной кривой распределения с вычисленной. Совпадение оказалось удовлетворительным. Незначительные отклонения рассмотрены

Таблица 1

Содержание алкильных групп $\text{R}\cdot(\text{C}_2\text{H}_4)_p$ (в мол. %, [redacted] точностью до второго знака) при присоединении [redacted] молей этилена к R · al

Теоретические значения при условии не изменяющейся во времени реакционной способности всех имеющихся связей Al—C

[redacted]	$p=0$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	∞
1 [а)]	37	37	18	6,1	1,5	0,3	← Σ(6 — ∞) < 0,1 →					
2 [а)]	13	28	2[redacted]	17	9	3,6	1,2	0,3	← Σ(8 — ∞) < 0,2 →			
3	5,0	15	22	22	18	10	5,0	2,2	0,8	0,3	0,1	Σ(11—∞) 0,15 [б)]
4	1,8	7,3	15	20	20	16	10	6,0	3,0	1,3	0,5	0,3 [б)]
[redacted]	[redacted],67	3,4	8,4	14	18	1[redacted]	15	10	6,5	3,6	1,8	1,4 [б)]
6	0,25	1,5	4,5	8,9	13	16	16	14	10	6,9	4,1	4,2 [б)]

а) Для случаев, когда $n=1$ [redacted] 2, приведены кривые распределения при реакции

$$\text{R—Li} + n\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{R—(C}_2\text{H}_4)_n\text{—Li} \xrightarrow{+\text{CH}_2\text{O}} \text{R—(C}_2\text{H}_4)_n\text{—CH}_2\text{OLi};$$ (см. [6], там стр. 200).

б) Эта разность до 100 (вычисленная [redacted] точностью до четвертого знака) не совпадает с суммой округленных величин.

в пункте 9. (Кривые разгонки смесей углеводородов см. рис. 2, стр. 166.)

9. В связи со статистикой распределения следует сказать, с некоторым приближением, что возможность образования алкильных радикалов с возрастающим числом атомов углерода должна быть несколько большей, чем можно вычислить по формуле, приведенной в пункте 8. Если переоценивать значение данных одного опыта, то все же очевидно, что показанное на рис. 1 распределение действительно имеет определенные отклонения в этом направлении.

Можно сказать следующее: в гл. V (стр. 46) Циглер вместе с Кёстером, Лемкулем и Райнертом показали, что склонность алюминийтриалкилов к образованию комплексных соединений уменьшается с увеличением количества атомов углерода в алкильных радикалах. Особенно ясно это проявилось для комплексных соединений с NaF и KCl.

Ассоциация алюминийтриалкилов с образованием димеров, по существу, является процессом, родственным процессу образования автокомплексов.

Определения молекулярных весов различных алюминийтриалкилов показали, что степень диссоциации (что можно доказать при высокой температуре) уменьшается с увеличением длины цепи алкильного радикала. Последние исследования Неймана (Мюльхейм — Рур, частное сообщение) подтвердили это.

Далее установлено, что истинные мономерные алюминийтриалкилы способствуют реакции достройки [7]; этот вопрос будет еще рассмотрен ниже.

Таким образом, оказывается, что в триалкильных соединениях алюминия, находящихся в мономерной реакционноспособной форме, бóльшая часть связей Al—C, как правило, приходится на группы $(C_2H_4)_{n+1}\cdot C_2H_5$ и меньшая — на группы $(C_2H_4)_n\cdot C_2H_5$. За счет обмена алкильных групп это различие должно сгладиться, так как в продуктах синтеза индивидуальные алюминийтриалкилы с тремя одинаковыми алкилами почти вовсе не присутствуют. Различия в склонности к ассоциации, которые могут быть значительными, между $Al(C_2H_5)_3$ и $Al(C_8H_{17})_3$, становятся намного меньше в смеси после обмена алкильными группами. Если атом алюминия связан одновременно с C_8H_{17} и C_2H_5, то этильные радикалы чаще (чем в триэтилалюминии), октильные — реже (чем в триоктилалюминии) входят в состав неассоциированных молекул алюминийтриалкила, что повышает или же снижает реакционную способность. Должно сохраняться лишь некоторое статистическое превосходство высших продуктов реакции. Этот вопрос заслуживает дальнейшего рассмотрения, что и будет еще сделано.

10. При низком давлении этилена достройку низших алюминийалкилов до высших провести успешно не удается. Это было замечено, когда пытались путем простого встряхивания алюминийтриалкилов с этиленом при давлении 1 *ат* и температуре 100° измерить скорость присоединения. Вольф начал такие опыты в Институте по исследованию угля им. Макса Планка сначала с триэтилалюминием, а Зёль (один из авторов данной главы) продолжил ее в большем масштабе. Ими было найдено правильное значение величины скорости поглощения этилена порядка 20 *ммоль/час* на 1 моль триэтилалюминия при 110,5°.

Если принять в первом приближении скорость абсорбции пропорциональной давлению, то для 100 *ат* скорость поглощения этилена будет равна 2 *моль/час* на 1 моль триэтилалюминия; это вполне соответствует тому, что при 95—105° и 80—90 *ат* ~1 моль этилена присоединяется к 1 молю триэтилалюминия в час. Следует заметить, что реакция при постоянном давлении этилена (в первом приближении) должна иметь нулевой порядок, так как общее число реагирующих связей Al—C остается постоянным. Авторами статьи было измерено (при 1 *ат*) лишь начальное поглощение, т. е. работу проводили при условиях, когда можно было не учитывать реакции уже образовавшихся бутильных радикалов

Если этот метод перенести на трипропилалюминий и три-*н*-бутилалюминий, то скорость поглощения, которая в начале опыта очень близка к скорости поглощения для триэтилалюминия, быстро уменьшается и поглощение практически вскоре вовсе прекращается. В этом случае газовое пространство над жидкостью оказывается заполненным пропиленом или α-бутиленом. Это значит, что в этих опытах основное значение имеет реакция вытеснения

$$C_3H_7\text{—al} + C_2H_4 \longrightarrow C_3H_6 + C_2H_5\text{—al}$$

и

$$C_4H_9\text{—al} + C_2H_4 \longrightarrow C_4H_8 + C_2H_5\text{—al}.$$

Речь идет о системах, совершенно не содержащих сокатализатора*. В присутствии некоторого количества диалкилалюминийхлорида результаты остаются такими же.

Если эти опыты проводить с высшим алюминийтриалкилом (например, тридецилалюминием), то выделенный олефин должен оставаться растворенным в жидкой фазе и тогда поглощение этилена не прекращается так быстро после начала реакции. Если в начале реакции отбирать пробы и определять в них методом инфракрасной спектроскопии содержание олефина, то

* Так как алюминийтриалкилы сами могут действовать как активные катализаторы, то такие вещества, как никель, ускоряющие вытеснение, называют сокатализаторами.

можно найти, что в реакции замещения участвует несколько большее количество вещества, чем в реакции достройки, в то время как позднее наблюдается обратное явление. Все эти наблюдения были сделаны в то время, когда еще не было выяснено значение самопроизвольного распада алюминийтриалкилов на диалкилалюминийгидриды и олефины как реакции, определяющей скорость реакции вытеснения (см. выше, стр. 78). Поэтому предлагаемое ниже объяснение наблюдений привело впервые к правильному пониманию этих процессов.

Каждый триалкилалюминий распадается в течение некоторого времени с определенной скоростью на диалкилалюминийгидрид и олефин (A ⟶); если этого обычно не замечают, то только потому, что обратная реакция (A ⟵) идет гораздо быстрее и поэтому положение равновесия сдвинуто не в сторону гидрида (ср. стр. 162). В присутствии этилена происходит еще реакция (B)

$$(A)\quad (C_nH_{2n+1})_3\,Al \rightleftarrows (C_nH_{2n+1})_2\,AlH + C_nH_{2n},$$

$$(B)\quad (C_nH_{2n+1})_2\,AlH + C_2H_4 \longrightarrow (C_nH_{2n+1})_2\,AlC_2H_5.$$

(A) — определяет скорость; (B) — проходит при условиях опыта, т. е. уже при 1 *ат* давления этилена, очень быстро.

Если выделенный олефин летуч, он попадает в газовое пространство, разбавляет этилен и в конце концов накапливается в таком количестве, что реакционный сосуд практически не содержит более этилена. Этилен медленно диффундирует по тонкой соединительной трубке в газовую бюретку.

Если же вытесненный олефин (как, например, децен) жидкий, то вскоре он накапливается в жидкой фазе в такой концентрации, которая может стать значительно большей, чем концентрация растворенного этилена. При этих условиях реакция A ⟵) конкурирует с реакцией (B), что должно привести к уменьшению реакции вытеснения.

Если к тридецилалюминию с самого начала добавить α-децен, то преимущественного вытеснения в начале опыта не наблюдается. При наличии в смеси 9% децена расходуемые на достройку и на вытеснение количества этилена находятся в соотношении 2,4 : 1; при 18% децена — в соотношении 3,5 : 1.

Достройка является, очевидно, чисто бимолекулярной реакцией. Количество, прореагировавшее в единицу времени, должно быть поэтому пропорционально давлению этилена (из-за неидеального поведения этилена лишь в первом приближении). Давление этилена не оказывает никакого влияния на реакцию самопроизвольного распада алюминийтриалкилов, определяющую скорость вытеснения. Поэтому, так как скорость вытеснения практически всегда постоянна, при увеличивающемся давлении этилена «достройка» начинает преобладать над вытеснением.

Действительно, это имеет место, как показывает следующее сопоставление (табл. 2).

Таблица 2

Тридецилалюминий + этилен

Реакции достройки и вытеснения в зависимости от давления этилена

Номер опыта	Температура, °C	Давление, *ат*	Соотношение реакций достройка и вытеснение
1 [а]	115	1	0,25 : 1 (в начале реакции) 7 : 3 (в течение реакции)
2 [а]	100—105	20	9 : 1
3 [а]	96—98	60	30 : 1
4	100—110 [б]	100 [б]	50—100 : 1

[а] Опыты 1—3 проводились по одинаковой методике. Температуру с повышением давления этилена несколько понижали, чтобы частично компенсировать сильное увеличение скорости поглощения с увеличением давления.

[б] Данные взяты из препаративных опытов.

Отсюда можно вывести правило, что не содержащие олефинов высшие алюминийалкилы могут быть получены из низших только при высоком давлении этилена. Применение этого правила ограничивается факторами, изложенными выше (см. стр. 154, пункт 5). Давление этилена 100 *ат* является оптимальным.

На основании сравнения кинетических данных отдельных чистых алюминийалкилов по отношению к этилену можно сделать вывод, что как при высоком, так и при низком давлении этилена, но в присутствии достаточного количества соответствующего α-олефина и по возможности лишь на начальной стадии реакции можно получить точные значения констант скорости реакции. Производить такие опыты следует, так как они довольно интересны в связи с задачей, рассмотренной в пункте 9, стр. 158. Имеющийся в настоящее время не очень точный цифровой материал дает скорее ориентировочное представление и не позволяет сделать еще ясного вывода о существующих закономерностях.

С одной стороны, в приведенных в табл. 2 данных опытов по реакции достройки для чистого тридецилалюминия поглощение этилена при 60 *ат* и 96—98° достигало 1400 *ммоль/час* на 1 моль AlR_3. Для триэтилалюминия при 100° и 90 *ат* поглощение этилена составляет ~1000 *ммоль/час* на 1 моль AlR_3. При 60 *ат* скорость поглощения будет достигать 600 *ммоль/час* на 1 моль AlR_3. Величины скорости поглощения этилена для $Al(C_2H_5)_3$ и

11 Зак 2658.

$Al(C_{10}H_{21})_3$ настолько отличаются друг от друга, что в этом различии можно увидеть больше, чем только случайное расхождение данных двух экспериментов, поставленных при условиях, не совсем сравнимых.

С другой стороны, в опытах при давлении этилена в 1 *ат* дело обстоит так, как будто нет никакой разницы между двумя различными соединениями алюминия. Тридецилалюминий +18% децена поглощает этилена при 115° и 1 *ат* 38 *ммоль/час* на 1 моль AlR_3, из которых 22,4% этилена приходится на вытеснение и, следовательно, 77,6% на достройку, т. е. 29,5 *моль/час* на 1 моль AlR_3. Для триэтилалюминия соответствующая величина равна 20 *ммоль/час* на 1 моль AlR_3 при 110°. Эти две цифры с учетом разницы температуры в 5° совпадают удовлетворительно. Для точного решения вопроса следует измерить поглощение этилена индивидуальными алюминийтриалкилами с различными радикалами при очень малой степени превращения.

11. В ходе упомянутого исследования были поставлены также опыты по выяснению влияния разбавления алюминийалкилов индифферентными растворителями на скорость поглощения этилена. Проделанные ориентировочные опыты показали совершенно ясно *, что скорость поглощения этилена (1 *ат*) триэтилалюминием на 1 моль алюминиевого соединения сильно увеличивается с разбавлением. Хотя пределы ошибок опытов здесь довольно большие, все же можно сделать вывод, что это увеличение пропорционально квадратному корню из разбавления. При разбавлении от $v = 0{,}25$ до $v = 1{,}35$ (1 : 5,4) скорость поглощения этилена возросла от 19,2 *ммоль/час* на 1 моль $Al(C_2H_5)_3$ до 43,5 *ммоль/час* на 1 моль $Al(C_2H_5)_3$ (1 : 2,27; $\sqrt{5{,}4} = 2{,}3$). При разбавлении от $v = 0{,}187$ до $v = 0{,}375$ (1 : 2), т. е. от 17,4 *ммоль/час* на 1 моль $Al(C_2H_5)_3$ до 24 *ммоль*/час на 1 моль $Al(C_2H_5)_3$ (1 : 1,38). Проведение измерений при высоких степенях разбавления требует довольно большой подготовки.

С аналогичным влиянием разбавления на константы реакций столкнулись недавно Вильке и Мюллер при изучении кинетики реакции присоединения диалкилалюминийгидридов к ацетилену.

ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИИ АЛЮМИНИЙТРИАЛКИЛОВ, ИМЕЮЩИХ НЕЧЕТНОЕ ЧИСЛО АТОМОВ УГЛЕРОДА, С ЭТИЛЕНОМ

Для присоединения алюминийтриалкилов к этилену не важно, имеют ли алкильные радикалы четное или нечетное число атомов углерода. Лишь в двух направлениях проявляются особенности, которые следует обсудить. Одна из них обусловлена особым положением триметилалюминия, а другая — связана с влиянием реакции вытеснения как побочной реакции.

Триметилалюминий в условиях, характерных или оптимальных для реакции высших алюминийтриалкилов, с этиленом заметно не реагирует. Это можно показать как на простом опыте поглощения этилена при давлении в 1 *ат* и 100—110°, так и в автоклаве при давлении этилена 100 *ат*. Реакция возможна при жестких условиях опыта, однако большая часть триметилалюминия остается непрореагировавшей и продукты реакции (содержащие большое количество олефина, ср. стр. 124) имеют значительно больший молекулярный вес, чем можно было ожидать. Это типичный случай, известный для систем трифенилметилнатрий [11] или фениллитий [12] + бутадиен. При ступенчатом металлорганическом синтезе начальный этап реакции может протекать значительно медленнее, чем последующие. Действительно, имеется целый ряд указаний на то, что вообще соединения металл — метил обладают меньшей реакционной способностью, чем их высшие гомологи. Метиллитий, например, в противоположность высшим литийалкилам обладает лишь незначительной способностью разлагать диэтиловый эфир или же вступать в реакцию с галогеналкилами.

Различное поведение триметилалюминия и высших алюминийтриалкилов по отношению к этилену не остается, таким образом, без аналогии. К тому же триметилалюминий, очевидно, прочнее ассоциирован, чем высшие алюминийалкилы. Возможно, эти два фактора, препятствующие присоединению этилена, действуют одновременно.

Если смешать триметилалюминий с алюминийтриалкилами, имеющими четное число атомов углерода, и обработать этиленом, то преимущественно должны получиться продукты реакции с четным числом атомов углерода. В действительности так оно и есть. Смеси триметилалюминия и триэтилалюминия в соотношениях 1 : 2 и 1 : 10 осторожно под давлением вводили в реакцию с этиленом и затем гидролизовали. Масс-спектроскопический анализ газов, образовавшихся в результате гидролиза, показал

	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}
Смесь 1 : 2, %	31,1	53,8	0,2	14,9
Смесь 1 : 10, %	9,7	68,8	0,2	21,4

Пропан практически отсутствует, а количество метана соответствует исходной смеси алюминийтриалкилов (в пределах ошибок опыта).

* При небольшом разбавлении примерно $v = 0{,}15$ (концентрированный триэтилалюминий) и $v = 0{,}25$ (4 объема триэтилалюминия + 3 объема разбавителя) влияние изменения растворителя становится заметным. Как следствие этого, поглощение на моль алюминийорганического соединения остается почти одинаковым.

Уже из этих опытов, проведенных под давлением, было очевидно, что скорость поглощения этилена меньше, чем можно было бы ожидать, если исходить из содержания триэтилалюминия в смеси. Это было затем проверено при 1 *ат* и подтверждено. Точная оценка опытов, проведенных при 1 *ат*, невозможна из-за неопределенности величины упругости паров в реакционной колбе. Триметилалюминий кипит при 130°, триэтилалюминий — при 194°. Упругостью паров последнего при 110° в данных условиях можно пренебречь, а упругостью триметилалюминия — нельзя. Она неизвестна, однако можно считать, что при 110° она соответствует 400 *мм* рт. ст. (*м*-ксилол, т. кип. 139°, p_{110} = 330 *мм* рт. ст.). Однако неизвестно, подчиняется ли упругость паров смесей триметил- и триэтилалюминия закону Рауля. Если имеет место, что вполне вероятно, обмен алкильными группами, то упругость паров значительно меньше, чем вычислено. Чтобы прийти к более или менее правильной оценке соотношений, можно, с одной стороны, обработать опытные данные, исходя из того, что давление этилена равно 1 *ат*, и с другой стороны, считать, что смеси подчиняются закону Рауля (уточненные величины). Действительная величина будет средняя. Скорость поглощения этилена, которая была определена в этом опыте и равнялась 17,5 *ммоль/час* на 1 моль $(C_2H_5)_3Al$, снижалась при уменьшении молярной доли триэтилалюминия (см. табл. 3). Нет необходимости производить дальнейшие вычисления с учетом разбавления по «закону квадратного корня» (считая, что триметилалюминий является индифферентным растворителем), так как эти опыты проводились со столь высокими концентрациями (в особенности без добавления разбавителя), при которых индифферентный разбавитель не оказывает никакого влияния на скорость поглощения.

Таблица 3

Молярная доля	Скорость поглощения	
	ммоль/час	% от исходной величины
0,77	10,4 (точнее 11,8)	60 (точнее 67)
0,46	3,4 (точнее 4,7)	19,5 (точнее 27)
0,29	1,9 (точнее 3,	10,8 (точнее 17)

Триметилалюминий в данном случае переносит свою инертность на этильные группы, связанные с алюминием. То же относится к смеси высших гомологов триэтилалюминия с триметилалюминием.

Это явление, по-видимому, связано с обменом алкильными группами, как было рассмотрено выше (см. стр. 94). Следует исходить из того, что в смесях образуются смешанные алюминийалкилы, сначала преимущественно $(C_2H_5)_2AlCH_3$, затем с увеличением содержания триметилалюминия — все больше

$C_2H_5Al(CH_3)_2$. Склонность к ассоциации этих соединений должна отличаться от склонности ассоциации триэтилалюминия, ассоциированные молекулы которого устойчивей (см. стр. 143). Если же в реакции участвуют только мономеры, наблюдаемые эффекты должны иметь место.

Наконец, следует считаться еще с одной возможностью: при переходе от $Al(C_2H_5)_3$ к $Al(C_2H_5)_2Cl$ и $Al(C_2H_5)Cl_2$ реакционная способность связи Al—C значительно понижается. Для CH_3 вследствие поляризации можно провести некоторую аналогию с галогенами; у этильного же радикала (из-за знакопеременного эффекта) поляризация не так ярко выражена. Таким образом, $Al(C_2H_5)_2CH_3$ и $Al(C_2H_5)(CH_3)_2$ в известной мере могли бы быть аналогами обоих алюминийэтилхлоридов, и тогда было бы понятно уменьшение реакционной способности связи алюминия с этильным радикалом. Можно также провести определенную аналогию между метильным радикалом и ненасыщенными группами (гиперконъюгация). Действительно, винильная группа у алюминия (рядом с двумя алкильными группами) действует подобно метильной группе или атому галогена. Возможно, все эти факторы играют какую-то роль.

Можно ожидать, что свойства растворов триэтилалюминия в избытке триметилалюминия в конце концов становятся неизменными, так как в этом случае все этильные группы должны быть в смешанных димерах типа $[C_2H_5(CH_3)_2Al \cdot (CH_3)_3Al]$.

Начиная с трипропилалюминия присоединение этилена протекает нормально. При оптимальных условиях (ср. стр. 161), следовательно, на основе трипропилалюминия или каждого из его этиленовых гомологов можно синтезировать ряд высших алюминийалкилов с нечетным числом атомов углерода в цепи. При этом, однако, следует учесть, что в ряду с четным числом атомов углерода в алкильном радикале вытеснение как побочная реакция ведет к образованию α-олефинов и триэтилалюминия также с четным числом углеродных атомов в цепи. Из триэтилалюминия образуются снова алюминийалкилы с четным числом атомов углерода в алкильной группе.

Если же в реакции участвует олефин с нечетным числом атомов углерода, то всякое вытеснение этиленом наряду с последующим образованием триэтилалюминия ведет к получению продуктов четного ряда, т. е. принципиально невозможно получить продукт реакции, состоящий только из нечетных представителей ряда. Даже при нормальных условиях опыта должно образоваться некоторое количество веществ с четным числом атомов углерода.

Для пояснения сказанного на рис. 2 показаны две кривые разгонки углеводородов: I — α-олефинов из четного и II — парафинов из нечетного продукта реакции достройки.

Вопросы, связанные с этой специальной проблемой, имели такое большое значение для общего развития этих работ, что следует остановиться на них более подробно.

О том, что реакции достройки и вытеснения тесно связаны между собой, было известно очень давно. В связи с вопросом, можно ли довести реакцию достройки до получения веществ типа настоящего полиэтилена, нужно было проверить, для каждой ли температуры опыта существует определенное соотноше-

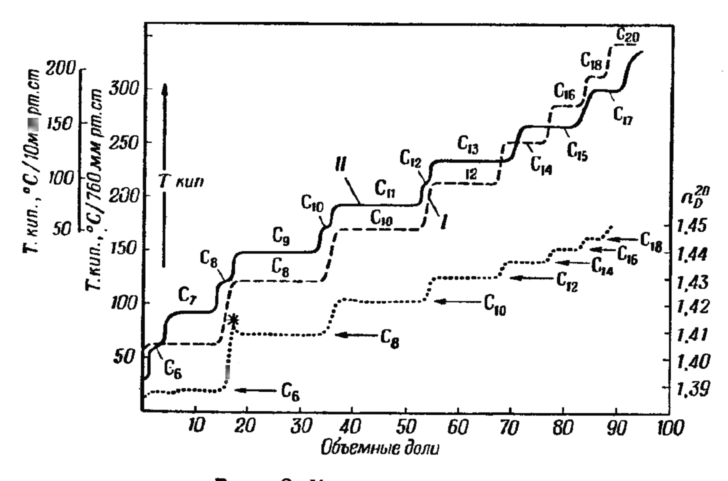


Рис. 2. Кривые перегонки.

I — α-олефины, полученные из триалкилалюминиевых соединений с четным числом атомов углерода в алкильном радикале $C_2H_5-al + \sim 3{,}8C_2H_4$; II — парафины, полученные из триалкилалюминиевых соединений с нечетным числом атомов углерода в алкильном радикале $C_3H_7-al + \sim 3{,}3C_2H_4$.

ние реакций достройка : вытеснение. Также следовало установить количественно выражение этого соотношения. Влияние давления тогда еще известно не было. Оба процесса

$$R{-}CH_2{-}CH_2{-}al + C_2H_4 \longrightarrow R{-}(CH_2{-}CH_2)_2{-}al$$

и

$$R{-}CH_2{-}CH_2{-}al + C_2H_4 \longrightarrow R{-}CH{=}CH_2 + al{-}C_2H_5$$

казались бимолекулярными и зависящими в равной мере от давления. Соотношение реакций достройка : вытеснение можно определить из содержания олефинов в исходных продуктах. Но даже определение небольших количеств олефина в алюминийтриалкилах при помощи инфракрасной спектрофотометрии казалось не очень точным. Можно было определить содержание олефинов в парафинах, образовавшихся при гидролизе. Это было бы ненадежно, так как часто даже при гидролизе нетрону-

тых алкильных групп у алюминия наряду с водородом образуется некоторое количество олефина. (Позднее удалось доказать, что при низких температурах гидролиз протекает однозначно.) Поэтому следовало выяснить возможно точнее содержание углеводородов — гомологов с четным числом атомов углерода путем снятия кривой точной фракционной перегонки парафинов, полученных при гидролизе продуктов реакции трипропилалюминия с этиленом (после гидрирования для устранения примеси небольшого количества олефинов). Это казалось хорошим путем к достижению цели.

Опыты были начаты уже в конце 1952 г. Хольцкампом [13]. Они были совершенно неудачными, так как (это выяснилось позднее) в первых операциях с трипропилалюминием случайно были внесены следы никеля. Вследствие максимального действия сокатализатора реакция трипропилалюминия была полностью сдвинута в направлении

$$C_3H_7{-}al + C_2H_4 \longrightarrow C_3H_6 + C_2H_5{-}al,$$

тогда как при ослабленном действии сокатализатора (меньшем количестве или меньшей активности его) должны образовываться продукты достройки с четным и нечетным числом атомов C, содержащие большое количество олефина, и также значительное количество разветвленных олефинов типа $R(R')C{=}CH_2$. Таким образом, при решении проблемы, казавшейся столь простой, ученые столкнулись с такими сложными вопросами, что были вынуждены прекратить опыты с трипропилалюминием.

Эта неудача послужила отправным пунктом для серии опытов, приведших в конце концов к открытию полиэтилена нормального давления.

Вышесказанное может служить дополнением к истории открытия полиэтилена низкого давления [8].

Позднее, после того как все возможные осложнения стали известны и были найдены пути их устранения, осуществление вышеприведенной программы опытов не вызывало затруднений. При давлении этилена 100 *ат* было найдено

Температура, °C	90	100	110	120
Достройка : вытеснение	~50	30—40	25—30	~20

ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА; ПОЛУЧЕНИЕ α-ОЛЕФИНОВ ИЗ ЭТИЛЕНА

Разумеется, смеси высших алюминийтриалкилов, образующихся при реакции достройки, можно использовать как исходные продукты для различных превращений. О простом гидролизе с образованием парафинов уже было сказано выше. Авторы этой статьи считают, что путь через алюминийалкилы при

тщательном соблюдении всех важных для оптимального течения реакции факторов является в настоящее время лучшим из известных методов получения парафинов с прямой цепью в больших масштабах. Парафины (здесь следует понимать в общем значении, т. е. не только твердые парафины) имеют, конечно, значительно меньшую степень разветвления, чем первичные продукты, полученные по реакции Фишера — Тропша. Однако разветвленность может быть увеличена за счет гидрирования присутствующего в виде примеси небольшого количества олефина, поскольку в смеси содержатся димерные α-олефины типа $R(R')C{=}CH_2$. Это возможное осложнение, однако, может быть ограничено и поддается контролю. В опытах, в которых исходными продуктами являются алюминийтриалкилы с четным числом атомов углерода и каждый компонент смеси углеводородов отличается от следующего на 2 атома углерода и, следовательно, имеется существенное различие в точках кипения ($C_6 = 68°$, $C_8 = 125°$, $C_{10} = 174°$, $C_{12} = 216°$, $C_{14} = 251°$), легко производить разделение смеси на отдельные чистые компоненты. Незначительные количества присутствующих метилзамещенных разветвленных углеводородов уходят в промежуточные погоны.

Для парафинов с преимущественно нечетным количеством атомов углерода из-за рассмотренных выше осложнений проблема разделения несколько сложнее: в промежуточных погонах появляются также гомологи с четным числом атомов углерода.

Окисление продуктов достройки дает смесь гомологов жирных спиртов. Этой и другим реакциям посвящены специальные статьи (см. гл. XVII и XVIII, стр. 298 и 310). Здесь следует лишь вкратце остановиться на превращениях алюминийалкилов в смесях α-олефинов. Разрушение связи алюминия с органическим остатком возможно, как установлено Шнейдером [14], при действии хлораля на высшие алюминийтриалкилы (реакция Меервейна [15]):

$$[R{-}(CH_2{-}CH_2)_n]_3Al + 3Cl_3C{-}CHO \longrightarrow 3R{-}CH{=}CH_2 + (Cl_3C{-}CH_2O)_3Al.$$

Значительно лучше протекает отщепление α-олефинов при вытеснении их этиленом. Оно может быть проведено различными путями; здесь будет рассмотрено лишь вытеснение, катализируемое определенными тяжелыми металлами, особенно никелем (наряду с кобальтом и платиной), о котором уже шла речь выше [8, 10].

Если высший триалкилалюминий (или смесь алюминийтриалкилов) вводить в реакцию со следами (0,01—0,1%) соли никеля, преимущественно ацетилацетонатом никеля, то вскоре происходит восстановление никеля и по крайней мере часть металла остается в виде коллоидного раствора в желтой или коричневой непрозрачной жидкости (часть выпадает в виде крупных частиц). Если приготовленный таким образом триалкилалюминий встряхивать в автоклаве с этиленом при 20—40 *ат* и 40—80°, то этилен поглощается и в конце концов содержимое автоклава представляет собой смесь триэтилалюминия и олефинов. При этом в разных случаях получаются различные олефины; если опыт идет быстро и при низкой температуре, то двойные связи находятся преимущественно на концах цепи. Если же температура несколько выше и никель очень активен, продукт реакции содержит в основном олефины с двойной связью в середине цепи. Никель катализирует смещение двойной связи. Было найдено, что при добавлении небольших количеств ацетилена никель частично отравляется, т. е. становится неактивным [3] для смещения двойной связи. Действие же его на реакцию вытеснения может сохраниться, хотя и несколько ослабленное. (Об открытии этого метода см. стр. 217.) Очень легко получить при таких опытах в автоклаве (при 70—80° и 20—40 *ат*) смеси триэтилалюминия и высокопроцентных α-олефинов, в которых, однако, всегда находятся небольшие количества коллоидального никеля. Присутствие следов металла обусловливает ряд трудностей в переработке подобных продуктов реакции.

Если нужно получить α-олефины лишь лабораторным методом, то проще всего разрушить триэтилалюминий путем осторожного гидролиза и таким образом получить чистые α-олефины (и отделить их разгонкой). Однако рационально проводить выделение и регенерацию триэтилалюминия. В этом случае конечным этапом является каталитическая реакция. При попытке осуществить эту форму полимеризации этилена в высшие α-олефины с прямой цепью авторы столкнулись с целым рядом проблем. Разрешение их должно занять столько места, что будет правильным не освещать в данной статье эти опыты и вообще весь комплекс вопросов полимеризации этилена в α-олефины с прямой цепью. Этому вопросу будет посвящена специальная статья (см. гл. XII, стр. 215). Здесь будут рассмотрены только реакции гомологов этилена с алюминийалкилами.

АЛЮМИНИЙТРИАЛКИЛЫ И ВЫСШИЕ ОЛЕФИНЫ

Возможность присоединения алюминийтриалкилов по связям $C{=}C$ может быть доказана на олефинах типа

$$CH_2{=}CH_2, \quad R{-}CH{=}CH_2, \quad R{-}CH{=}CH{-}R', \quad R(R')C{=}CH_2.$$

В указанной последовательности легкость присоединения значительно уменьшается. Здесь рассматривается поведение пропилена и его гомологов, моноалкилированных по метильной группе α-олефинов. Изобутилену посвящена отдельная гл. XIV данного сборника (см. стр. 256).

ДИМЕРИЗАЦИЯ ПРОПИЛЕНА

Если нагревать трипропилалюминий с пропиленом, то направление реакции присоединения определяется правилом Марковникова с учетом состояния поляризации алюминийтриалкила $\overset{\delta+}{\text{al}}-\overset{\delta-}{C_3H_7}$ (это относится ко всем аналогичным реакциям), т. е. из двух возможных путей реакции I → II и I → III значительно преобладает первый (ср. стр. 173).

$$\text{I}\quad \begin{matrix} CH_3-CH_2-CH_2-al \\ CH_3-CH{=}CH_2 \end{matrix}$$

$$\downarrow \text{(к III)} \qquad \searrow \text{(к II)}$$

$$\text{III}\quad CH_3-CH(al)-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$$

$$\text{II}\quad \begin{matrix} CH_3-CH_2-CH_2 \\ | \\ CH_3-CH-CH_2-al \end{matrix}$$

$$\downarrow\uparrow \; + CH_3-CH{=}CH_2$$

$$\text{IV}\quad \begin{matrix} CH_3-CH_2-CH_2 \\ | \\ CH_3-C{=}CH_2 \end{matrix} \; + CH_3-CH_2-CH_2-al$$

Это не является чем-то новым, если учесть публикации данного цикла. Если попытаться найти зависимость между этим присоединением и соответствующим присоединением триэтилалюминия [redacted] этилену, то взаимодействие с пропиленом отличается от взаимодействия с этиленом значительным уменьшением активности двойной связи: присоединение к пропилену требует значительно более высокой температуры опыта (около 140° против 90—120° у этилена). Продукт реакции (II), с другой стороны, не имеет прямой цепи и является особенно нестабильным α-разветвленным алюминийалкилом.

Константа реакции

$$C_3H_7(CH_3)CH-CH_2-al + CH_3-CH{=}CH_2 \rightleftarrows$$
$$\rightleftarrows C_3H_7(CH_3)C{=}CH_2 + C_3H_7-al$$

имеет, как указывалось выше (см. стр. 85), величину, равную приблизительно 40. Кроме того, температура, необходимая для присоединения, находится в пределах температур быстрого установления равновесия вытеснения. Так как продукт присоединения (II) образуется в присутствии пропилена, то в течение реакции наблюдается сильная тенденция [redacted] регенерации трипропилалюминия, т. е. вместо продукта присоединения (II) в реакционной смеси появляется димерный пропилен (IV), 2-метилпентен-1.

Лишь в конце реакции при уменьшающейся концентрации пропилена положение меняется. Наконец, [redacted] последующей реакции компоненты, имеющие три атома углерода в цепи (пропилен и трипропилалюминий), возможно, исчезнут из равновесия между продуктами (II) и (IV), и [redacted] конце концов бо́льшая часть продукта реакции будет представлять собой продукт (II).

Недавно Сторто [16] тщательно исследовал изменение состава смеси эквивалентных количеств трипропилалюминия и пропилена при 140° в зависимости от времени (рис. 3). Выяснилось, что изменение концентрации пропилена, связанного пропила,

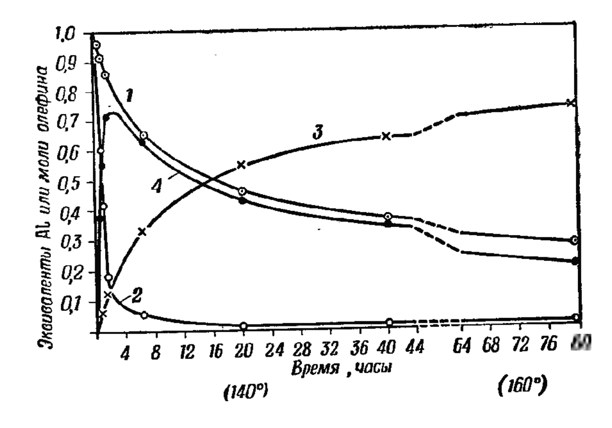


Рис. 3. Изменение состава смеси 1 *экв* пропилалюминия и 1 моля пропилена [redacted] времени при 140°.

1 — C_3 связан с Al; *2* — C_3 свободный; *3* — C_6 [redacted] с Al; *4* — C_6 свободный.

свободного изогексена [redacted] связанного изогексила точно соответствует вышеописанному ходу процесса.

Только за счет увеличения длительности процесса можно получить нужные продукты присоединения. К такому же результату можно прийти после продолжительного нагревания трипропилалюминия с 2-метилпентеном-1. В этом случае реакцию начинают сразу при условиях, соответствующих условиям прохождения реакции спустя примерно 3 часа после [redacted] начала (рис. 3).

Если ограничить время реакции ($C_3H_7al + C_3H_6$) моментом исчезновения основного количества пропилена (прекращение падения давления), то, как правило, жидкий продукт реакции представляет собой смесь небольшого количества продукта (II), большого количества продукта (IV) и трипропилалюминия.

Гладкое присоединение трипропилалюминия к пропилену с образованием соединения (II) таким образом (т. е. за незначительное время реакции) невозможно. Изогексилалюминий (II) лучше получать из 2-метилпентена-1 алюминия и водорода.

Если взять избыток пропилена по отношению к трипропилалюминию, то реакции I → II и II → IV будут проходить до тех пор, пока пропилен не превратится полностью в соединение (IV). Если же прервать реакцию (наиболее целесообразно это при непрерывном методе), пока еще имеется определенное количество пропилена, то результатом ее является димеризация пропилена с образованием 2-метилпентена-1, катализируемая трипропилалюминием. При этом жидкий катализатор, состоящий из трипропилалюминия или из смеси трипропилалюминия и изогексилалюминия, после отгонки изогексена снова возвращается в процесс. Это было уже неоднократно описано, так что здесь подробнее рассматриваться не будет» [3, 17].

В лаборатории при тщательной работе с несколькими процентами триалкилалюминия можно в автоклаве димеризовать пропилен периодическим способом. Если из автоклава отогнать димер, то можно снова ввести (под давлением) пропилен и повторять процесс. Для простоты эти реакции рассматриваются на системе пропилен + трипропилалюминий. Само собой разумеется, что при чисто каталитических опытах можно брать сначала любой триалкилалюминий (также AlH_3 и R_2AlH), который в реакционной смеси быстро превращается в соединения алюминия, содержащие 3 или 6 атомов углерода. Это также подробно рассматривается в более ранних работах [3, 17].

При проведении подобных опытов в одинаковых условиях с избытком пропилена очень характерна разница в поведении этилена и пропилена. Только у этилена в ходе реакции присоединения не происходит никакого изменения типа алюминийалкила, благодаря чему склонность продуктов присоединения к самопроизвольному отщеплению олефина (как предварительной ступени вытеснения) после присоединения не увеличивается по сравнению с первоначальной. Это обстоятельство вместе со сравнительно большой склонностью этилена к присоединению алюминийтриалкила ведет к преобладанию ступенчатого синтеза металлорганического соединения. Возможность такой реакции для пропилена сомнительна. Если димеризовать пропилен, катализируя реакцию трипропилалюминием, то при энергичном течении реакции вытеснения в результате образуется максимум 10% тримера; при конечной высокой коцентрации 2-метилпентена-1 и небольшой концентрации пропилена в реакторе соединение (II) настолько стабильно, что легко идет присоединение соединения типа

$$\text{II} + C_3H_6 \longrightarrow \text{V},$$

после чего, однако, соединение (V) с соединением (IV) снова образуют соединение (II) и выделяется тример (VI)

$$\text{II} \xrightarrow{+C_3H_6} \text{V}\quad \begin{array}{l} CH_3{-}CH_2{-}CH_2 \\ \quad\quad\quad\quad | \\ CH_3{-}CH{-}CH_2 \\ \quad\quad\quad\quad | \\ CH_3{-}CH{-}CH_2{-}al \end{array} \xrightarrow{-alH} \text{VI}\quad \begin{array}{l} CH_3{-}CH_2{-}CH_2 \\ \quad\quad\quad\quad | \\ CH_3{-}CH{-}CH_2 \\ \quad\quad\quad\quad | \\ CH_3{-}C{=}CH_2 \end{array}$$

Таким образом, если у пропилена каталитическая димеризация алюминийтриалкилом, в особенности трипропилалюминием, оказалась процессом, основным и определяющим всю картину реакции, то дальнейшая полимеризация, очевидно, вовсе не невозможна.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДИМЕРИЗАЦИЯ α-ОЛЕФИНОВ С ЧЕТЫРЬМЯ И БОЛЕЕ АТОМАМИ УГЛЕРОДА

Все α-олефины могут превращаться в димеры по механизму, аналогичному механизму димеризации пропилена. Полученные димеры имеют преимущественно строение несимметричных двузамещенных этиленов

$$\begin{array}{l} R{-}CH{=}CH_2 \\ R{-}CH{=}CH_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} R{-}CH_2{-}CH_2 \\ \quad\quad\quad\quad | \\ \quad R{-}C{=}CH_2 \end{array}$$

Обобщение реакции, найденной для пропилена, авторам удалось сделать уже в начале их работы с алюминийтриалкилами. В то время работу проводили главным образом с триэтилалюминием и его эфиратом. Для того чтобы уменьшить количество побочных продуктов типа $R{-}C(C_2H_5){=}CH_2$, использовали небольшое количество катализатора, нагревали соответственно до довольно высокой температуры (200°), что приводило к бурному протеканию реакции: α-бутилен давал около 70% димера и 20% β-бутилена (в остатке был еще α-бутилен). Аналогично этому из α-пентена получалось 63% ожидаемого разветвленного олефина C_{10}, 22% пентена-2 и 15% непрореагировавшего пентена-1.

После того как благодаря прямому синтезу стали доступны любые алюминийтриалкилы, реакция была более подробно изучена и были найдены оптимальные условия ее проведения. Таким образом стали получать димер с выходом около 90% от теоретического. Такой результат может быть получен прежде всего тогда, когда димер может быть отделен от катализатора путем отгонки и при этом не происходит разложения последнего.

В качестве катализатора применяют триалкилалюминий, соответствующий олефину, т. е. при высших олефинах — триизобутилалюминий или диизобутилалюминийгидрид, причем сначала удаляют изобутилен. Решающим для гладкого течения ре-

акции является относительно низкая температура (150°) при приблизительно 50%-ном превращении в каждой операции (непрореагировавшие продукты после соответствующего дополнения идут тотчас же на следующую операцию) и относительно большое количество катализатора (0,15—0,20 *экв* al-органического соединения на 1 моль олефина). При соблюдении этих условий изомеризации исходных олефинов не происходит, и общий выход повышается до ~90%.

Если температура кипения димера настолько высока, что катализатор не выдерживает температуры, при которой идет отгонка димера даже в мягких условиях (например, в условиях непрерывной дистилляции в высоком вакууме), что может иметь место для C_{24} — C_{28} (димеры), то следует прибегнуть к более примитивному методу. Нужно нагревать α-олефин с небольшим количеством катализатора (0,015 *экв* al на 1 моль олефина) до 180°, пока не прекратятся изменения в смеси. Выход достигает тогда 60—70%, а катализатор теряется.

В основном потери олефина происходят потому, что часть исходного олефина перегруппировывается с перемещением двойной связи и затем больше не участвует в реакции. Об этом явлении будет сказано ниже (см. стр. 179). Отсюда возникает вопрос, насколько продукты основной реакции (типа $R_2C = CH_2$) подвергаются перегруппировке уже в ходе их образования. Вопрос тем более законен, что триалкилэтилены, как правило, энергетически превосходят изомерные несимметричные диалкилэтилены. Действительно, 2-метилпентен-1 в присутствии кислотных катализаторов очень легко перегруппировывается в 2-метилпентен-2

$$CH_2{=}C(CH_3){-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \rightleftarrows (CH_3)_2C{=}CH{-}CH_2{-}CH_3.$$

Равновесие для 200° устанавливается при 18% Δ^1- и 82% Δ^2-изомера [18]. У высших гомологов наблюдается то же самое.

Однако 1,1-диалкилэтилены в условиях их образования оказались чрезвычайно устойчивыми. Если димеризация проводится при высоких температурах, т. е. при 180—200°, то все же может образовываться небольшое количество изомеров с переместившейся двойной связью (ср. стр. 202). Если же температура незначительно выше 150°, изомеризация предельно мала. Если отнести перемещение двойной связи за счет присоединения и повторного отщепления alH, то в этом случае должен был бы образоваться сначала третичный алкилалюминий, что, вероятно, почти невозможно, принимая во внимание незначительную склонность к образованию вторичных алюминийалкилов.

Очевидно, при сочетании димеризации и образования α-олефинов с четным числом атомов углерода из этилена или же с нечетным — из пропилена и этилена (см. стр. 165) можно получить любой углеводород типа $RCH_2CH_2C(R){=}CH_2$ из указанных исходных продуктов с двумя и тремя атомами углерода. Так как эти «димерные α-олефины» содержат чрезвычайно реакционноспособную ненасыщенную группу, они могут быть использованы для дальнейших превращений.

АЛЮМИНИЙТРИАЛКИЛЫ, α-ОЛЕФИНЫ И ПРАВИЛО МАРКОВНИКОВА

При обсуждении вопроса о димеризации пропилена указывалось, что присоединение алюминийтриалкилов к α-олефинам (первый этап реакции димеризации) происходит преимущественно по правилу Марковникова, то есть электроположительный алюминий присоединяется к атому углерода, содержащему наибольшее число атомов водорода. Чтобы установить, в какой мере это соответствует истине, было проделано немало опытов. Присоединение в направлении, противоположном правилу Марковникова

$$R{-}CH_2{-}CH_2{-}al + CH_2{=}CHR \longrightarrow R{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH(al)R \longrightarrow$$
$$\xrightarrow{-alH} R{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CHR, \qquad \text{VII}$$

должно привести к тому, что, кроме основных разветвленных продуктов реакции, образуются изомеры (VII) с прямой цепью и двойной связью в середине цепи (лишь при получении димерного пропилена, наряду с гексеном-2, может образоваться также гексен-1).

Учитывая возможность течения реакции не по правилу Марковникова, в ходе каталитических промежуточных реакций наряду с регенерацией алюминийтриалкилов (путем присоединения alH к мономерам) можно было предполагать также получение соединения (VIII)

$$\begin{array}{c} R{-}CH(al){-}CH_3 \\ \\ R{-}CH{=}CH_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} R{-}CH{-}CH_3 \\ | \\ R{-}CH{-}CH_2{-}al \end{array} \xrightarrow{-alH} \begin{array}{c} R{-}CH{-}CH_3 \\ | \\ R{-}C{=}CH_2 \end{array} \qquad \text{VIII}$$

$$\begin{array}{c} R{-}CH{-}CH_3 \\ | \\ R{-}CH(al){-}CH_2 \end{array} \xrightarrow{-alH} \begin{array}{c} R{-}CH{-}CH_3 \\ | \\ R{-}CH{=}CH. \end{array} \qquad \text{IX}$$

Большое количество экспериментальных данных доказывает значительное преобладание присоединений, протекающих по правилу Марковникова, поэтому исследование возможности вторичного течения реакции не по правилу Марковникова и образования продукта (IX) не целесообразно.

Наиболее полные сведения о числе образующихся побочных продуктов дали тщательные исследования Ринекера [19], проведенные в последнее время с димерами типа соединения (VII), имеющими прямую цепь. Ринекер, проводя систематические

исследования, димеризовал большое количество α-олефинов с длинной цепью и гидрировал димеры до парафинов. При этом оказалось, что преимущественное количество образующихся метилпарафинов плавится на 30—40° ниже, чем *н*-парафины, полученные через соединение (VII). Оказалось также, что последние настолько отличаются от изомеров, содержащих радикалы с одной метильной группой в боковой цепи, по легкости их кристаллизации и по строению кристаллов, что их количественное выделение не вызывает затруднений. Количество *н*-парафинов составляло всегда 6%.

Почти такое же количество (4—5% продукта с прямой цепью) было найдено ранее в димерном α-бутилене, полученном при температуре около 200°. В этом случае димер также сначала гидрировали, затем насыщенный углеводород (1 *л*) тщательно разгоняли на фракции на колонне с большим числом теоретических тарелок. Таким образом были выделены 50 *мл* вещества, идентифицированного как *н*-октан (*н*-октан, т. кип. 125°, 3-метилгептан, т. кип. 119°).

Только в димерном пропилене было найдено 1,5% *н*-олефина. Однако эта величина была определена еще в начале работы и следовало ее еще проверить. Количество образующихся побочных продуктов с прямой цепью, вероятно, увеличивается с повышением температуры во время димеризации. Относительно большие количества (4—6%) соответствуют температуре образования 180—200°. Намечено подробное исследование этого процесса.

Наблюдения, описанные ранее [3], а также в гл. I (стр. 23) и II (см. стр. 7) и данной, о преимущественном образовании первичных алюминийалкилов и обратимом разложении их на гидрид + олефин позволяют предположить, что алюминийтриалкилы с вторичными радикалами и открытой цепью (которые нельзя получить из олефинов в виде индивидуальных соединений) нестойки и перегруппировываются в алюминийтриалкилы с первичными радикалами. Действительно, Захаркин и Охлобыстин [20] наблюдали это явление на триизопропилалюминии (полученном через диизопропилртуть). То же относится и к боралкилам [21]. Шомбург, Кёстер и Хеннеберг [22] определили положение равновесия между бор-*н*- и боризопропилом и вывели отсюда (при 160°) соотношение частот, равное ~16 : 1, что очень близко к величинам, приведенным выше для соединений алюминия.

ПРОБЛЕМЫ СМЕШАННОЙ ДИМЕРИЗАЦИИ

До сих пор были рассмотрены вопросы, возникающие, когда алкильные группы в алюминийтриалкилах и α-олефины имеют различное количество атомов углерода. Указывалось, что такие алюминийтриалкилы, как катализаторы, при димеризации приводят к образованию побочных продуктов. Теперь эти явления рассматриваются несколько более обобщенно. Если нагревать с одной стороны алкилалюминий al—CH_2—CH_2—R′ с олефином CH_2=CH—R″, а с другой — CH_2=CH—R′ с al—CH_2—CH_2—R″, то следует ожидать образования двух различных продуктов присоединения

$$\begin{array}{c} R'\text{—}CH_2\text{—}CH_2 \\ | \\ R''\text{—}CH\text{—}CH_2\text{—}al \end{array} \quad \text{и} \quad \begin{array}{c} R''\text{—}CH_2\text{—}CH_2 \\ | \\ R'\text{—}CH\text{—}CH_2\text{—}al. \end{array}$$

Однако подобные продукты не образуются по причинам, изложенным на стр. 171. Ход реакции усложняется из-за отщепления разветвленных олефинов. Кроме того, алюминийтриалкилы R′—CH_2—CH_2—al и R″—CH_2—CH_2—al можно рассматривать как соединения олефинов R′—CH=CH_2 и R″—CH=CH_2 с alH, но оба олефина имеют одинаковый тип строения, и возможности образования обоих алюминийалкилов путем их присоединения к alH совершенно равноценны. Если же один из алюминийтриалкилов нагреть с другим олефином, то уже до присоединения Al—C к связи C=C происходит обмен

$$R'\text{—}CH_2\text{—}CH_2\text{—}al + R''\text{—}CH{=}CH_2 \rightleftarrows R'\text{—}CH{=}CH_2 + R''\text{—}CH_2\text{—}CH_2\text{—}al,$$

т. е. обе приведенные выше и различные вначале пары веществ при условиях реакции через непродолжительное время становятся одинаковыми. То, что это действительно так, можно показать, например, на смеси трибутилалюминия и *н*-децена-1. Если смесь нагреть до 125°, то в охлаждаемом приемнике будет находиться до 50% всего имеющегося бутилена, и это без всяких специальных мер для быстрого отвода бутилена. При избытке трибутилалюминия также сначала выделяется почти все соответствующее децену количество α-бутилена.

Таким образом, идея регулируемой смешанной димеризации по реакциям A → B и A′ → B′

$$R'\text{—}CH_2\text{—}CH_2\text{—}al + R''\text{—}CH{=}CH_2 \longrightarrow R'\text{—}CH_2\text{—}CH_2\text{—}CH(R'')\text{—}CH_2\text{—}al \quad (A)$$

$$R'\text{—}CH_2\text{—}CH_2\text{—}CH(R'')\text{—}CH_2\text{—}al + R'\text{—}CH{=}CH_2 \longrightarrow \longrightarrow R'\text{—}CH_2\text{—}CH_2\text{—}C(R''){=}CH_2 + R'\text{—}CH_2\text{—}CH_2\text{—}al \quad (B)$$

$$R''\text{—}CH_2\text{—}CH_2\text{—}al + R'\text{—}CH{=}CH_2 \longrightarrow R''\text{—}CH_2\text{—}CH_2\text{—}CH(R')\text{—}CH_2\text{—}al \quad (A')$$

$$R''\text{—}CH_2\text{—}CH_2\text{—}CH(R')\text{—}CH_2\text{—}al + R''\text{—}CH{=}CH_2 \longrightarrow \longrightarrow R''\text{—}CH_2\text{—}CH_2\text{—}C(R'){=}CH_2 + R''\text{—}CH_2\text{—}CH_2\text{—}al \quad (B')$$

не может быть реализована.

Это правило имеет только одно исключение — этилирование α-олефинов.

Если рассматривать в смесях α-олефинов и триэтилалюминия возможное равновесие

$$C_2H_5{-}al + CH_2{=}CH{-}R \rightleftarrows C_2H_4 + al{-}CH_2{-}CH_2{-}R,$$

то можно заметить, что здесь за связь alH конкурируют два олефина различных типов. Иначе говоря, в отличие от рассмотренного выше случая равновесие смещается в левую сторону (ср. стр. 91). Поэтому следует ожидать, что здесь преобладает взаимное присоединение двух стоящих слева компонентов. Этот вывод может иметь значение для синтеза изопентена (как исходной стадии синтеза изопрена) из этилена и пропилена.

АЛЮМИНИЙТРИАЛКИЛЫ И ОЛЕФИНЫ С ДВОЙНЫМИ СВЯЗЯМИ В СЕРЕДИНЕ ЦЕПИ

В ходе димеризации α-олефинов появлялись (в особенности при высокой температуре, ~200°) значительные количества олефинов с двойными связями в середине цепи, образовывающихся в результате перегруппировки исходных олефинов. Таким образом, алюминийалкилы способны катализировать перемещение двойной связи через обратимую реакцию присоединение—отщепление, причем в первой стадии играют роль продукты, полученные не по правилу Марковникова. Это можно было показать путем нагревания чистого додецена-6 с эфиратом триэтилалюминия при 240°. Додецен был получен обратно почти количественно, а расщепление озоном дало в мол. %: C_4-кислота 9,4; C_5-кислота 22,6; C_6-кислота 35,0; C_7-кислота 20,2; C_8-кислота 12,4. Таким образом выделены почти одинаковые количества додецена-5 и додецена-6 и около половины этого количества додецена-4. Из более поздних опытов стало известно, что выбранный для этого опыта катализатор (эфират триэтилалюминия) не выдерживает высокой температуры опыта в течение продолжительного времени. С продуктом, не содержащим эфира, следовало ожидать такого же эффекта уже при значительно более низкой температуре. Если бы имели место другие реакции, то в результате должна была бы образоваться термодинамически равновесная смесь всех *н*-додеценов или при любых олефинах всех *н*-олефинов, включая α-олефины.

Это равновесие очень неблагоприятно для додецена-1 (<2%). Для α-олефинов, однако, чем короче длина цепи, тем большее количество его в равновесии. Количество α-олефина в равновесии (при 190°) для *н*-бутенов — около 11% [23], *н*-пентенов — около 6%, гексенов — 4%. В присутствии алюминийорганических соединений α-олефины переходят в димеры, исчезают из равновесия и в конце концов весь олефин превращается в димерный α-олефин. Это предположение в принципе верно. Однако оно зависит от различных обстоятельств: чем меньше концентрация α-олефина (в равновесии), тем медленнее происходит димеризация. Таким образом, практически она не идет до конца. Димеризацию можно ускорить за счет повышения температуры опыта. Однако и это имеет свой предел, так как появляются другие осложнения (см. стр. 267). Наконец, олефины с двойной связью в середине цепи, хотя и очень медленно, возможно, димеризуются следующим образом:


```
R—CH—al     CH—R        R—CH—CH—R                   R—CH—C—R
   |     +  ||     —→      |   |         —→ alH +      |   ||
R—CH2       CH—R        R—CH2 CH(al)—R              R—CH2 CH—R.
```

Если в равновесии имеется даже предельно малое количество α-олефина, то образование таких продуктов не исключается (ср. далее — поведение циклоолефинов).

Можно доказать, что из бутена-2 и пентена-2 могут быть получены димерные α-олефины. Необходимое для этого время в 4—5 раз больше времени, достаточного для получения тех же димерных α-олефинов. С высшими олефинами работа шла также успешно. Однако оба этих опыта требуют повторения с применением усовершенствованной методики, прежде чем можно будет сказать, какое количество атомов углерода у олефина является пределом для применения метода.

Из низших циклоолефинов (не считая циклобутена) циклопентен наиболее реакционноспособен по отношению к связи Al—H [24]. Его поведение при каталитической димеризации аналогично поведению алифатических α-олефинов. Было обнаружено 40% ожидаемого 1-циклопентилциклопентена-1, образовавшегося (очевидно, не при оптимальных условиях) следующим образом:

```
CH2—CH2   H         CH2—CH2     CH2—CH2
|      \ /   C5H8   |      \   /       |        ←—
|       C    ——→    |       CH—CH      |          |
|      / \          |      /    \      |          |
CH2—CH2   al        CH2—CH2   al—C————CH2         |
                                  |               | C5H8
                                  H               |
                                  | C5H6          |
                                  ↓               |
                    CH2—CH2     CH2—CH2           |
                    |      \   /       |          |
                    |       CH—C       |    + C5H9al
                    |      /    \\     |
                    CH2—CH2      CH—CH2               .
```

Доказать структуру удалось путем озонирования, которое привело к образованию известной [25] δ-кето-δ-циклопентилвалериановой кислоты $C_5H_9{-}CO{-}(CH_2)_3{-}CO_2H$. Углеводород дает

нитрозохлорид с точкой плавления 96°. Другие углеводороды, описанные в литературе [25, 26] как циклопентилциклопентены, имеющие подобную структуру, должны быть иными по природе. (Вещества были получены из продуктов, как правило, имеющих такой же углеродный скелет, в присутствии энергично действующих кислотных катализаторов. При этом, как известно, легко происходят перегруппировки.)

Другим примером присоединения алюминийалкила к двойной связи в середине цепи является реакция между триэтилалюминием и *цис*-циклооктеном. При этом наряду с циклооктилалюминием было доказано образование этилциклооктена, что соответствует обычному течению реакции — сначала присоединение, затем вытеснение алкилированного олефина исходным олефином из продукта присоединения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Присоединение этилена к алюминийтриалкилам

Границы взрываемости смесей этилена с триэтилалюминием (Хольцкамп). Цилиндрический автоклав емкостью 0,5 *л*, рассчитанный на давление до 1000 *ат*, полностью погружают в масляную баню, нагретую до температуры опыта. Автоклав имеет следующую арматуру: 1) отводную трубку, направленную вверх и закрытую разрывной пластиной, рассчитанной на 400 *ат*; 2) манометр, соединяющийся с автоклавом при помощи игольчатого вентиля; 3) впускную трубку с игольчатым вентилем. Этилен нагнетают до нужного давления или из запасного сосуда, если автоклав еще не нагрет, или с помощью компрессора *, если температура автоклава уже достаточно высока. Затем отключают манометр и в автоклав накачивают с помощью маленького гидравлического насоса, рассчитанного на давление до 1000 *ат*, несколько миллилитров триэтилалюминия. Если температура и давление достигают предела взрываемости, то уже через минуту из разрывной пластины вырывается острое коптящее пламя высотой до 1 *м*. Начиная со 125°, каждая загрузка этилена при давлении выше 125 *ат* сопровождалась взрывом.

Пока пределы взрываемости были неизвестны, неоднократно во время опытов имели место вспышки. Взрыв не обладает бризантным действием. В цилиндрическом опытном автоклаве имелось конусное уплотнение, которое действовало вследствие не-

* Для этой цели наиболее пригодными оказались мембранные компрессоры различных размеров. Они отличаются большой надежностью в работе, и замена лопнувшей мембраны, которая бывает иногда необходима, не вызывает особых трудностей.

значительной эластичности затяжных болтов как своего рода предохранительный клапан. Избыточное давление спускалось через неплотности у конуса. Затем автоклав становился снова герметичным. Однако такой метод работы не рекомендуется, так как масса, находящаяся в автоклаве, обугливалась.

Реакция достройки

Периодический синтез (Геллерт, Хольцкамп, Кролль)

Поверхность автоклава и применяющийся алюминийтриалкил должны быть инертными по отношению к реакции вытеснения, т. е. в первую очередь не содержать даже следов соединений никеля. Как правило, триэтилалюминий, перегнанный под вакуумом, отвечает этому требованию. Лучше всего, если автоклав выполнен из нелегированной стали SM, однако хорошие результаты были получены также в автоклавах из стали VA. Внутренние поверхности должны быть механически хорошо очищены от всех приставших частичек путем промывания каким-либо углеводородом. Непосредственно перед проведением опытов целесообразно обрабатывать автоклав следующим образом: нагревать при встряхивании с 1/10—1/20 объема триэтилалюминия или другого триалкилалюминия (или же раствора алюминийтриалкила в углеводороде) в течение нескольких часов до 200°, затем под давлением около 60 *ат* ввести холодный этилен и нагреть при встряхивании до 110°, пока давление не перестанет падать. После такой обработки и охлаждения в автоклаве не должно содержаться (при открытом вентиле) сколько-нибудь существенного количества бутилена. Нормальным считается поглощение этилена до 2%. Если же образовалось большее количество бутилена, жидкое содержимое автоклава следует удалить без доступа воздуха * и повторить операцию. Обработанный таким образом автоклав остается пригодным для реакции до тех пор, пока он используется только для реакции достройки.

Получение «этилена для полиэтилена», наиболее пригодного по своему качеству для реакции достройки, не вызывает сейчас никаких затруднений. Но можно вести реакцию с продуктом более низкого качества, только в этом случае, из-за того что алюминийтриалкил не был активирован, небольшой процент алюминийтриалкила теряется. Можно также менее чистый этилен некоторое время встряхивать с триэтилалюминием под давлением и после этого хранить над ним. Следует, однако, учесть, что выше своего критического давления этилен растворяет триэтил-

* Следует напомнить, что автоклав должен иметь в крышке особое отверстие (необходимое для опытов под давлением), параллельное продольной оси, а также отдельный впуск для газа, так как иначе он не может правильно эксплуатироваться в атмосфере защитного газа.

алюминий (и снова выделяет его при понижении давления). Реакция начинается уже при давлении 100 *ат*. При 1000 *ат* наступает полная смешиваемость. Углекислый газ, который вначале был в этилене [redacted] количестве до 2%, совершенно обезвоженной гидроокисью калия на пемзе, не поглощается.

Наиболее подходящими для работы оказались автоклавы емкостью до 5 *л*. Чем больше размер автоклава, тем тщательнее следует устанавливать температуру (вначале не выше 100°). Даже если не происходит вспышки, температура может резко повыситься (например, до 160—200°), и тогда загрузка будет испорчена. С развитием реакции температура может быть повышена лишь до 120°, но не выше.

Недостатком большинства опытов в автоклавах является то, что опыт идет при понижающемся давлении, т. е. лишь вначале имеются оптимальные 100 *ат*, а с понижением давления идет реакция вытеснения (образование олефинов). Поэтому работают при переменном давлении между 100, 50 *ат* и вводят еще этилен, пока не будет поглощено нужное количество его. Естественно, можно выбрать такое устройство, благодаря которому автоклав во время опыта будет соединен с источником этилена и, таким образом, давление будет оставаться постоянным. Следует учитывать, что этилен часто содержит примесь этана, который следует удалить, пока он не оказал существенного влияния на парциальное давление этилена.

Ниже в табл. 3 приводятся данные 4 опытов (Кролль В.), проведенных с большой тщательностью при 90, 100, 110 и 120° с трипропилалюминием и этиленом, почти совпадающих в количественном соотношении. По этим опытам видно, каких резуль-

Таблица 3

Трипропилалюминий и этилен при различных температурах

Номер опыта	Температура, °C	Количество $Al(C_3H_7)_3$		Количество израсходованного этилена		C_2H_4 [redacted] al	$P_{макс.}$ а), *ат*	Время, необходимое для достижения $^1/_2$ $P_{макс.}$, часы	Время, необходимое для достижения 20 *ат*, часы
		г	*экв*	*г*	моли				
1	90	101	1,95	120	4,3	2,2	180	8	20
2	100	100	1,93	122	4,35	2,25	205	3	9
3	110	96	1,84	118	4,2	2,28	190	2,5	5,5
4	120 б)	[redacted]	1,72	116	4,15	2,4	175	[redacted]	3,5

а) Максимальное [redacted] достигалось в большинс[redacted]е случа[redacted] через 1 час после начала нагрева автоклава.

б) Кратковременно температура [redacted] до 126°.

татов можно ожидать в лучшем случае. Ряд с нечетным числом атомов углерода был выбран потому, что такие опыты являются хорошим контролем правильности течения реакции, судя по образовавшимся компонентам — продуктам с четным числом атомов углерода (ср. стр. 166).

Обе последние колонки табл. 3 хорошо показывают влияние температуры на скорость реакции.

Дальнейшая обработка и расчет результатов опыта проводятся следующим образом: давление снижают до 20 *ат*, температуру — до 50° [redacted] спускают газообразное содержимое автоклава в газометр. Количество олефина I в газометре достигало 6—7 *г*. При давлении до 15 *мм* рт. ст. и температуре до 60° при глубоком охлаждении приемника из оставшихся в автоклаве продуктов было получено 2—3 *г* легколетучих олефинов — олефин II.

Продукт реакции достройки (или аликвотную часть его) вносят по каплям в атмосфере защитного газа в перемешиваемый метанол, охлажденный до —60°. Затем добавляют соляную кислоту 1 : 3 и отделяют слой парафинового углеводорода.

Для более точного определения соотношения реакций достройки и вытеснения существует два показателя. Первый — результат тщательной аналитически точной перегонки парафинов, полученных гидролизом с возможно более точным определением малых количеств промежуточных фракций, соответствующим углеводородам с четным числом атомов углерода (рис. 2, стр. 166), и второй — возможно более точное определение всех олефинов (кроме остаточного этилена). При —60° метанолиз алюминийтриалкилов, по данным опытов, протекает однозначно (т. е. без дополнительного образования олефинов).

Газы (олефины I и II) легко проанализировать с помощью газовой хроматографии и масс-спектрометрии. Для парафинов достаточно установить количество двойных связей (йодное число) и выход (имеется в виду количественная реакция) основного продукта реакции.

В опыте 1 табл. 3 соотношения были таковы: средний эквивалентный вес продукта достройки равен $^1/_3Al(C_3H_7)_3 + 2{,}2C_2H_4 = 114$. Эти 114 *г* продукта содержали в олефине I — 8,8, [redacted] олефине II — 13,9, в парафине — 50,05 *ммоля* олефина, т. е. всего 73 *ммоля*. Эквивалентного количества этилена [redacted] ходе реакции израсходовано не было. Отсюда количество C_2H_4 для реакции достройки: 2200 — 73 = 2127 *ммоля*. Соотношение количеств олефина, пошедшего на реакции достройки и вытеснения, равно 29 : 1. В эту величину, однако, следует внести еще две поправки: при исследовании отдельных фракций парафина на содержание олефинов во фракции C_6 находили 11,4 *ммоля* 2-метилпентена-1 (легко определяемого по инфракрасным полосам 890 $см^{-1}$) и лишь около 1 *ммоля* *н*-α-гексена. Подобные

разветвленные олефины в других фракциях обнаружены не были. Источником олефина является трипропилалюминий, получаемый взаимодействием при высокой температуре пропилена и трипропилалюминия, причем, как побочный продукт, может образоваться 2-метилпентен-1. Количество этого легко вытесняемого олефина следует вычесть из общего числа (61,6 вместо 73 *ммолей*). Соотношение олефина в реакциях достройки и вытеснения будет тогда равно 35. Однако это число имеет минимальное значение, так как в конце синтеза давление составляло лишь 20 *ат*, что должно привести на этой стадии опыта к значительному увеличению скорости реакции замещения. По-видимому, наиболее правильной величиной будет соотношение 50 : 1.

В опытах 2, 3 и 4 (100, 110 и 120°) соответственно были найдены соотношения 27 : 1, 23 : 1 и 13 : 1. Последняя величина, очевидно, занижена из-за некоторой ошибки в проведении опыта (температура поднялась до 126°). Действительная величина должна была бы быть 18 : 1. (В общей части, стр. 167 эти три величины исправлены для постоянного давления, т. е. увеличены.)

В подобных удачных опытах в автоклавах очень точно определены соотношения триалкилалюминий: этилен (в продуктах реакции). Такие опытные данные особенно пригодны для сравнения распределения компонентов с различным количеством атомов углерода в продуктах реакции с вычисленными теоретически (ср. стр. 156). Для этой цели продукт синтеза подвергают гидролизу (добавляют по каплям в сильно охлажденный метанол, затем добавляют серную кислоту 1 : 3), выделяют парафины и отгоняют их на колонке для точной ректификации, лучше всего после дополнительного гидрирования с никелем. Цель гидрирования — для уточнения кривой разгонки превратить имеющееся некоторое количество олефинов в насыщенные соединения. Можно также отобрать несколько капель для анализа с помощью газовой хроматографии. Таким образом была получена диаграмма распределения, показанная на рис. 1 (стр. 156).

При рассматриваемом непрерывном методе синтеза было трудно поддерживать длительное время скорость подачи совершенно одинаковой. Поэтому в продуктах $C_2H_5(C_2H_4)_n$al величина *n* колеблется в течение опыта и вряд ли можно ожидать большого совпадения между теоретически вычисленным и найденным экспериментально распределением.

Непрерывный синтез. Малогабаритная аппаратура (Хольцкамп)

Ясно, что синтез целесообразнее проводить при постоянном давлении этилена в аппаратуре, приспособленной для непрерывного метода. Так как реакция идет очень медленно, следует позаботиться о достаточном времени контакта между этиленом

под давлением и алюминийтриалкилом. Поэтому для опытов обычные проточные насадочные колонны непригодны, так как они не обладают достаточной рабочей емкостью. Для проведения реакции непрерывным методом применялся вертикальный рассчитанный на давление трубчатый реактор диаметром 50 *мм* и длиною 3 *м*. По всей длине реактора находятся 200 плоских алюминиевых тарелок диаметром 48 *мм* и высотой края 5 *мм*, насаженных на центральный стержень и соединенных между собой переливами (рис. 4).

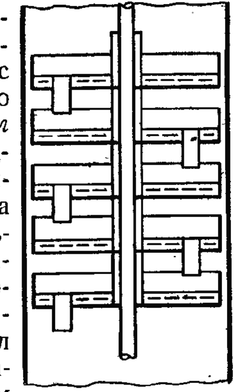


Рис. 4. Отрезок трубчатого реактора, служащего для реакции присоединения алюминийалкилов к этилену.

Тонкий слой жидкости на тарелках достаточен для нормальной диффузии этилена с поверхности, что обеспечивает его реакцию с алюминийтриалкилом. С другой стороны, во всем аппарате постоянно находится 300 *мл* жидкости. Сверху с помощью маленького гидравлического насоса вводят алюминийтриалкил и отводят снизу продукты реакции. На нижнем конце аппарата имелась вертикальная латунная трубка длиной 15 *см* и диаметром 8 *мм*, рассчитанная на давление, которая переходила в медный змеевик диаметром 8 *мм* и длиной 8 *м*. Последний был погружен в масляную баню той же температуры, что и в главном реакторе. В этом змеевике большая часть растворенного этилена еще вступала в реакцию. На нижнем конце змеевика имелся редукционый клапан. Отсюда продукты реакции через фонарь выпускали в металлический приемник. Остаточный этилен в этом месте отводили и сжигали.

Регулирование отбора жидкости возможно лишь тогда, когда из редукционного клапана выходит только жидкость, а не смесь жидкость—газ. Поэтому необходимо следить за тем, чтобы вся нижняя часть главного реактора была заполнена жидкостью на высоту 10 *см*. Для контроля в нижней части реактора имелся массивный поплавок из алюминия (шар диаметром 45 *мм*), вес которого был компенсирован подвесом на стальной спиральной пружине. Снизу у поплавка находился тонкий железный штифт, доходивший до латунной трубки.

Латунная трубка была помещена в катушке с изолированной медной проволокой, сопротивление (для переменного тока) которой было измерено. По изменению этого сопротивления можно узнать, в какой точке аппаратуры находится железный штифт, и таким образом можно следить за тем, чтобы уровень жидкости оставался приблизительно постоянным. По истечении 3 час.

(100°, 100 *ат* этилена) продукты реакции по составу отвечают трибутилалюминию.

Для достижения более высокой степени достройки целесообразно было продукт реакции пропустить через реактор вторично, так как мощность насоса была так мала, что ее трудно было поддерживать на постоянном уровне. Установка позволяла получить из триэтилалюминия в среднем 600—700 *г* за 1 час продуктов реакции достройки C_4. При работе с триэтилалюминием целесообразно поддерживать давление в пределах 100 *ат*, еще лучше несколько ниже (80—90 *атм*). Повторную обработку продуктов реакции можно проводить при более высоком давлении. Таким образом за 1 час достигается присоединение 300 *г* этилена. При этом давление при второй прокачке продуктов реакции повышают до 120—140 *ат*, а при третьей — до 180 *ат* (но не выше). В результате продолжительного проведения опытов были получены большие количества (50—100 *кг*) различных продуктов реакции достройки.

Непрерывный синтез. Крупногабаритная аппаратура (Хольцкамп)

При переработке больших количеств продуктов основной проблемой является быстрый отвод тепла. Это вызывает необходимость применения длинных трубчатых реакторов, снабженных дополнительными охлаждающими поверхностями и погруженных в жидкость с соответствующей температурой кипения для нагревания до постоянной температуры или отвода тепла путем испарения. Общая длина реактора 21 *м*, она составляется из 7 прямых царг длиной по 3 *м* и диаметром 35 *мм*. Царги соединены каскадно при помощи медных капилляров и снабжены широкими цилиндрическими сварными обогревательными рубашками из стали (заполненными смесью толуол — бензол), а также обратным холодильником. Первые три секции имеют отдельные рубашки, остальные четыре находятся в общей. Но во всех случаях нижние и верхние концы царг вне рубашки доступны. Таким образом могут быть составлены реакторы различной длины. На участках царг, заключенных в рубашку, по их длине приварены охлаждающие ребра (из стальных полос толщиной 1 *мм* и шириной 20 *мм*), так что поперечное сечение трубы напоминает колесо с 16 спицами, но без обода.

Особой задачей было поддержание оптимального режима для получения желаемого распределения продуктов реакции. В трубчатый реактор снизу одновременно подают жидкий триэтилалюминий и этилен под давлением. При заполненной царге ее содержимое через соединительные капилляры поступает в нижнюю часть следующей царги и т. д. Этилен поднимается в каждой царге маленькими пузырьками, однако до конца последней

царги не должно происходить полного поглощения, так как иначе там не будет происходить насыщения и последняя часть царг будет бесполезной для синтеза.

Поднимающиеся пузырьки производят заметное перемешивание. Это вызывает более быстрое перемещение части триэтилалюминия вверх со скоростью, большей, чем общая средняя скорость потока. С другой стороны, частично имеет место обратное перемещение уже измененного вещества сверху вниз. Аналогичное явление должно повторяться в каждой следующей царге, т. е. часть поступающего алюминийтриалкила остается в реакторе недостаточное время, а часть (уже прореагировавшего) слишком долго. Следствием этого является растягивание кривой распределения по сравнению с кривой, соответствующей формуле, приведенной на стр. 156. Формула эта справедлива тогда, когда (как в автоклаве) все связи Al—C одинаковое время подвергаются воздействию этилена. Другими словами, в реакционной колонне должна быть исключена всякая конвекция и турбулентность и установлен так называемый чисто восходящий поток. Этого можно достичь, применяя в качестве реактора тонкую спиралеобразную трубку с вводом этилена небольшими порциями во многих местах. Но это трудно осуществимо. Поэтому каждый метровый отрезок трубы был разделен на 4 камеры, как показано на рис. 5, с узким переходом от одной к другой. При работе вверху каждой камеры образуется разделяющая газовая подушка и подача жидкости происходит лишь в медленном темпе, соответствующем подаче насоса. В каждой камере (благодаря поднимающимся пузырькам газа) происходит перемешивание. Вся аппаратура действует как серия небольших, последовательно включенных автоклавов.

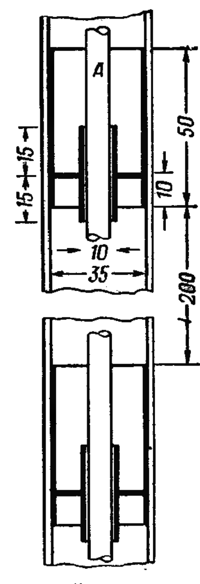


Рис. 5. Часть реактора для реакции достройки.

A — центральная труба для термоэлемента (снизу закрыта). Размеры даны в миллиметрах.

Веслау вычислил, насколько это устройство по своему характеру работы приближается к идеальному восходящему потоку. Полученные данные будут опубликованы позднее. Можно считать, что в таком реакторе с большим приближением достигаются идеальные условия.

Из последнего реактора реакционная смесь поступает через верхний конец в нагретый до 80° и рассчитанный на давление приемник, в котором этилен и жидкость разделяются. Этилен

отводят сверху, и давление его снижают до нормального, затем через двухступенчатый мембранный компрессор он снова возвращается в цикл. Между 1-й и 2-й ступенями компрессора выделяется небольшое количество бутилена или, если исходным продуктом является трипропилалюминий, пропилена. Они выпускаются в этом месте через клапан, так как в большом количестве мешали бы процессу. Дополнительная подача этилена в первую ступень компрессора производится из стального баллона через редукционный клапан, одновременно с понижением его давления до нормального.

При пуске установки сначала вводят этилен до нужного реакционного давления, затем при нагретых реакторах одновременно включают циркуляцию этилена и впрыскивающий насос для подачи триалкилалюминия. При этом соответствующим регулированием редукционного клапана в конце аппарата следят за тем, чтобы давление оставалось постоянным.

Циркуляцию этилена регулируют так, чтобы поглощалось около $^2/_3$ этилена. При подаче 1 *кг* трипропилалюминия в 1 час в конце можно было отбирать 3 *кг* продуктов реакции со средним числом атомов углерода в соединении 9,5. При выборе соответствующей скорости подачи можно отрегулировать степень достройки.

Опыты при давлении этилена 1 ат (Зёль)

Прибор для опытов при давлении этилена 1 *ат* был очень прост. Закрепленная колба емкостью 250 *мл* помещалась в заполненный маслом термостат. Содержимое колбы быстро перемешивалось магнитной мешалкой. Дно колбы было плоским настолько, чтобы вплавленный в стеклянную трубку магнитный стержень мог легко поворачиваться. Стенки колбы имели 4 острых ребра, расположенных под углом 90°. Эти ребра при изготовлении колбы были выполнены путем выдавливания их из стекломассы в горячем состоянии. Находящееся в движении содержимое колбы разбивалось об эти ребра, образуя сильные завихрения. Колба была соединена через капилляр с газовой бюреткой, заполненной ртутью. Кроме того, она имела соответствующие приспособления для заполнения растворителем, отбора пробы и ввода этилена.

Триэтилалюминий и этилен (1 ат) при 110,5°. В начале реакции небольшое количество имеющегося в продукте гидрида быстро реагирует с этиленом. Пока поглощение в течение 10 мин. остается постоянным (иногда оно длится до 50 мин.), измерение можно не производить. Поглощение этилена триэтилалюминием становится постоянным через продолжительное время (реакция

нулевого порядка, ср. стр. 156; то же относится, однако, и к реакциям более высокого порядка, так как превращение здесь очень незначительно). 50 *мл*, т. е. 41,8 *г*, триэтилалюминия поглощают при 110,5° 2,6 *мл* (н. т. д.) этилена в 1 мин., т. е. 7,4 *мл* (0,335 *ммоля* н. т. д.) этилена на 1 моль триэтилалюминия в 1 мин. или же 20 *ммолей* в 1 час. Таким образом, через 1 час прореагировало лишь 2%, считая на образование диэтилбутилалюминия.

Влияние разбавления. В качестве разбавителя применялся алифатин (гидрированное дизельное масло Фишера — Тропша). Новую смесь загружали не каждый раз, а добавляли определенное количество ее (при тщательном исключении доступа воздуха и влаги) в раствор, перемешивали и затем удаляли из аппарата такое же количество готовой смеси. Таким образом, аппарат оставался совершенно чистым и возможные потери из-за наличия остатков вредных веществ устранялись в самом начале, пока имелось относительно много алюминийтриалкила, так что возможные незначительные потери вещества в расчет не принимаются. Объем жидкости в поглотительной колбе был равен каждый раз 50 *мл*. Числовые данные см. стр. 162.

Трипропил- или трибутилалюминий и этилен (1 ат). Для поглощения этилена названными алюминийтриалкилами была использована описанная выше аппаратура. Когда поглощение преждевременно, через 100 мин., прекратилось, газ, содержащийся над жидкостью, выдавливали индифферентным газом в ловушку, охлажденную до —180°. Содержимое ловушки, жидкое вначале, было легко идентифицировано соответственно, как пропилен или α-бутилен.

Тридецилалюминий и этилен при переменных условиях и давлении 1 ат. 41 *г* тридецилалюминия обрабатывали этиленом при 1 *ат*, так же как триэтилалюминий в аналогичном опыте, но при 115°. Время от времени определяли количество поглощенного этилена и тотчас же отбирали пробу — 1 *мл* реакционной смеси. Для этой цели реакционная колба была снабжена дополнительным тубусом с притертой пробкой, причем во время отбора пробы этилен служил защитным газом. После того как эту операцию заканчивали, отверстие закрывали и давление в колбе и газовой бюретке выравнивалось, опыт можно было продолжать. Пробу переносили без доступа воздуха в кювету, изготовленную из каменной соли, с соответствующей толщиной слоя. Децен определяли по интенсивности линии 910 $см^{-1}$. По количеству поглощенного этилена (с поправкой на первоначальное количество вещества) и количеству олефина определяли количества этилена, израсходованные на реакцию достройки и вытеснения. По окончании реакции остаток, находившийся

[redacted] колбе, полностью разлагали этилгексанолом. Так как из продукта реакции выделялось при этом лишь небольшое количество газа, то стало понятным, что следует брать для пробы большие навески (10—20 *г*).

Прибор (см. работу 24) несколько видоизменили: колба была увеличена на 50 *мл* [redacted] для добавления этилгексанола была впаяна капельная воронка. К концу реакции газ удаляли кипячением (пары доходили до крана газовой бюретки), измеряли объем и определяли количество этана совместно с перешедшим защитным газом масс-спектрометрическим способом. Полученные величины совпадали всегда с разностью между общим количеством поглощенного этилена [redacted] этиленовым эквивалентом децена. Содержание свободного децена [redacted] тридецилалюминии было совсем незначительным. Ход такого опыта показан в табл. 4.

Таблица 4

Реакции достройки и вытеснения при взаимодействии тридецилалюминия с этиленом при 115° и 1 *ат*

[redacted]ремя, [redacted]	Поглощено C_2H_4, *ммоли*	Количество образовавшегося $C_{10}H_{20}$, *ммоли*	Реакция достройки, [redacted]	Реакция вытеснения, %
Содержание децена в смеси 90 ммолей				
60	5,4	3,2	41	59
150	13,6	6,5	52	48
230	20,0	8,2	59	41
380	28,0	11,1	60	40
Содержание децена в смеси 25 ммолей				
260	15,2	4,4 [а]	71	29
Содержание децена в смеси 50 ммолей				
330	18,0	4,0 [а]	77,6	22,4

[а] Определено по количеству [redacted] при гидролизе.

В последнем опыте остаток реакционной смеси дополнительно обрабатывали этиленом. Через следующие 4,5 часа было установлено, что реакция достройки протекает на 79% [redacted] реакция вытеснения — на 21%, т. е. изменение было очень незначительным. Так [redacted] должно быть, так как концентрации децена в начале опыта, через 5,5 часа и через 10,5 часа относятся как 50 : 54 : 58, т. е. существенно не изменяются.

Реакции достройки и вытеснения при взаимодействии тридецилалюминия с этиленом. Зависимость от давления (Зёль)

Аппаратура и техника измерения

Для опытов достройки [redacted] вытеснения, протекающих при 20 [redacted] 60 *ат* (ход опыта при 100 *ат* можно установить по результатам препаративных опытов), служила аппаратура, позволяющая так же удобно следить за поглощением газа при высоком давлении, как и обычно при давлении лишь в 1 *ат*. Решающим моментом при конструировании установки было стремление выполнить ее так, чтобы во время реакции избежать присутствия всяких следов металла (следы металла катализируют реакцию вытеснения). Это было достигнуто следующим образом.

Реактор представляет собой цилиндрический стеклянный сосуд *1* (см. рис. 6) емкостью около 200 *мл* с одним боковым шлифом *2* и длинной припаянной стеклянной трубкой *3*, верхний конец которой запаян. Эта колба укреплена в крышке автоклава емкостью 2 *л*, снабженного магнитной мешалкой таким образом, что длинная стеклянная трубка *3* доходит до верха трубки, в которой движется вверх и вниз железный сердечник магнитной мешалки. В стеклянной трубке *3* с помощью спиральной пружины закреплен маленький стержень из мягкого железа *4*, который под действием магнитного поля находящейся снаружи катушки *5* движется по вертикали; снизу к железному сердечнику припаяна проволока (из сплава, сваривающегося со стеклом), которая соединяет собственно мешалку *6* (стеклянную палочку, загнутую в виде плоской спирали) с железным сердечником *4*. При включении магнитного поля мешалка быстро поднимается, а при выключении снова падает, так что жидкость, находящаяся в колбе *1*, тщательно перемешивается с газом, находящимся в пространстве над жидкостью. Само магнитное поле включается периодически.

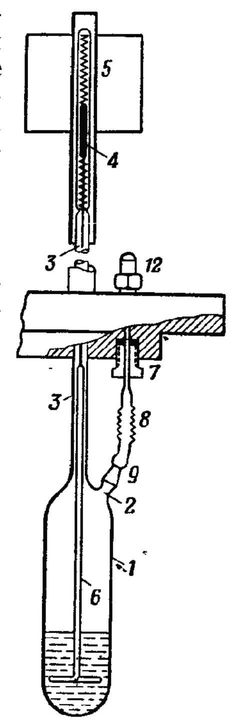


Рис. 6. Реакционный сосуд для изучения кинетики поглощения этилена триэтилалюминием под давлением.

В крышку автоклава (снизу) ввинчен капиллярный ввод *7*, который может соединяться с реакционным сосудом *1* через

томпаковую трубку *8* и латунную пришлифованную муфту *9*. Таким образом, реакционное пространство герметически отделено от остального пространства автоклава (рис. 7). Однако сосуд *1* и пространство автоклава соединены друг с другом при помощи наружного отвода, который может быть разъединен при помощи игольчатого вентиля *10*. Кроме того, между сосудом *1* и пространством автоклава имеется ртутный манометр *11*, рассчитанный на давление, который после закрытия вентиля *10* действует как дифференциальный манометр. Размеры

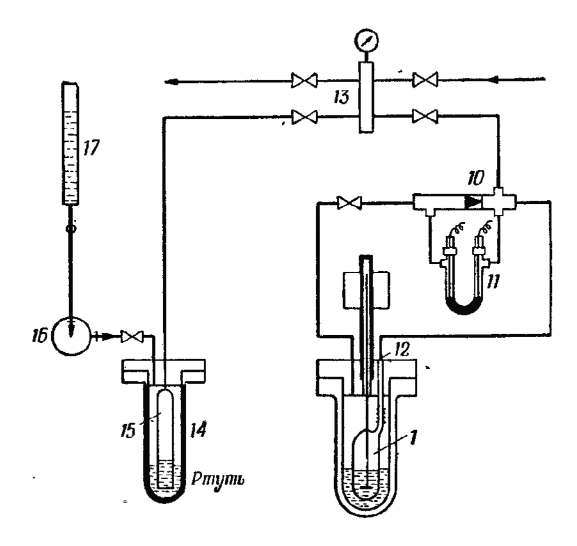


Рис. 7. Установка для изучения кинетики поглощения этилена триэтилалюминием под давлением.

манометра: наружный диаметр железной трубки 16 *мм*, внутренний — 10 *мм*; длина колена 30 *см*, радиус закругления 12 *см*; ртутью заполнено только закругление. В оба колена манометра введены изолированные от корпуса электрические контакты. Целесообразно применять запальные свечи, употребляемые в двигателях и выдерживающие давление до 100 *ат*. К центральному электроду запальной свечи припаян железный стержень, который доходит почти до поверхности ртути.

Мертвое пространство автоклава заполнено возможно более точно подогнанной вставкой, отлитой из алюминия. Для лучшего теплообмена в автоклав заливают еще полиэтиленгликоль.

Свободное пространство в автоклаве и в других частях аппарата, исключая емкость 1, достигает 500 *мл*.

В сосуд *1* триалкилалюминий загружают через тонкую, гибкую трубку, введенную через отверстие *12* и доходящую до *1*. Если при открытом вентиле *10* медленно нагнетать этилен, то во всей системе устанавливается равное давление. Если теперь закрыть вентиль *10* и привести в движение мешалку, то начинается поглощение этилена; давление в сосуде *1* падает, и ртуть в соответствующем колене дифференциального манометра *11* поднимается. Это уменьшение давления компенсируется добавкой этилена через короткие промежутки времени. Добавка этилена непрерывно замеряется, как описано ниже. Таким образом, поглощение этилена идет ступенчато, причем величину ступени можно сделать сколь угодно малой.

Добавка этилена происходит следующим образом: сосуд *1* соединен через распределитель *13* с железным автоклавом *14* емкостью 1 *л*. В крышке автоклава *14* имеется открытая снизу железная трубка *15* емкостью около 300 *мл* (в которой позднее находится этилен). В верхнем конце трубки *15* имеется капилляр, с помощью которого она соединена с распределителем (а через него — с сосудом *1*). В автоклав *14* вводят такое количество ртути, которое несколько превышает объем железной трубки *15*. Таким образом, трубка *15* заперта снизу ртутью. Остальное пространство автоклава над ртутью заполнено алифатином. В таком состоянии можно при закрытой крышке автоклава путем многократного накачивания и откачивания заполнить всю трубку *15* этиленом. Вся установка, включая трубку *15*, в результате содержит этилен при одинаковом давлении, а пространство в автоклаве *14* целиком заполнено алифатином.

Когда в сосуде *1* происходит поглощение этилена, давление падает. Электрический контакт в дифференциальном манометре замыкается и включает впрыскивающий насос *16*, накачивающий из градуированной бюретки *17* алифатин через обратный клапан во внешнее пространство железного автоклава *14*. Когда во всей системе устанавливается одинаковое давление, из бюретки отбирают объем жидкости, равный абсолютному объему прореагировавшего этилена. Электрическая регулировка насоса устанавливается так, что насос выключается тогда, когда в системе уже имеется незначительное избыточное давление. Это необходимо для сохранения мотора впрыскивающего насоса и контактов. Разность давлений, в пределах которых насос включают и выключают, достигает примерно 2 *мм* рт. ст.; при общем давлении в 20—60 *ат* в процентном отношении это не играет никакой роли. Таким образом, поглощение газа замеряется, действительно, при постоянном давлении.

Для проведения измерения автоклав с магнитной мешалкой нагревают на масляной бане до нужной температуры реакции. При закрытой крышке автоклава металлорганическое вещество вносят по каплям через капиллярный ввод *7* в реакционную колбу *1*, заполненную этиленом, как и вся остальная аппаратура. После того как капиллярное соединение *12* присоединено к распределителю *13*, этилен при открытом клапане *10* вытесняется из запасного баллона в аппаратуру. Затем закрывают вентиль *10* и включают магнитную мешалку и электрическую регулировку насоса. После этого можно начинать измерения.

После того как прореагировало определенное количество этилена, вентиль *10* открывают и этилен медленно выходит из аппарата. Крышку автоклава открывают и поднимают настолько, что колбу *1* можно вынуть. После этого начинают обычные аналитические исследования.

Измерения

Опыт при 20,5 ат. 25,3 *г* (56,2 *ммоля*) тридецилалюминия поглощают в течение 4 час. при 103,5° очень равномерно 1975 *мл* (н. т. д.) этилена (соответствующих 85 *мл* дизельного масла) из бюретки *17*.

На 1 *г-ат* алюминия органического соединения абсорбируется 390 *ммоль/час.* За это время образуется свободный олефин в количестве, эквивалентном 3,3% децена. (При таком расходе реакция достройки протекает значительно энергичнее реакции вытеснения — 1 *моль* C_2H_4 на 1 моль AlR_2, поэтому выделившийся олефин уже не является больше чистым деценом.) 88 *ммолей* этилена составляют 2,4 *г*, отсюда количество продукта реакции — 26,84 *г*. Из них 3,3% (0,90 *г* = 6,5 *ммолей*) — децен. Соответственно расход этилена: на реакцию достройки 92,6% (81,5 *ммоля*), на реакцию вытеснения 7,4% (6,5 *ммоля*).

Опыт при 60 ат. 24,1 *г* (53,3 *ммоля*) тридецилалюминия поглощают при 96—98° и 60 *ат* в течение 2 час. 26,8 *мл* этилена, поступающего при 60 *ат* и имеющего в трубке *15* температуру 23°. При этих условиях 1 *мл* газа содержит 160 *мг*, или 5,7 *ммоля*, этилена. Таким образом, общий расход этилена — 153 *ммоля* (4,3 *г*). Поглощение этилена на 1 *г-ат* алюминийорганического соединения составляет 1400 *ммоль/час.* Продукт реакции (28,4 *г*) содержал олефины в количестве, эквивалентном 2,2% (4,5 *ммоля*) децена (ср. опыт при 20,5 *ат*). Реакция вытеснения протекает на 3%, а реакция достройки на 97%.

Опыты с триметилалюминием и его смесями с триэтилалюминием (Хольцкамп, Зёль)

Триметилалюминий. Ориентировочный опыт ясно показал, что осуществление реакции достройки невозможно. Триметилалюминий нагревали с этиленом (до 150 *ат*) в течение 10 суток при 110—120°. Понижение давления происходило чрезвычайно медленно. Время от времени добавляли этилен. В результате на 1 *моль* триметилалюминия было поглощено 8 молей этилена. Продукт реакции после охлаждения представлял собой полутвердую массу, которую можно было выгрузить лишь после нагревания автоклава. При разложении разбавленной серной кислотой выделялось большое количество чистого метана. Продукт разложения по внешнему виду напоминал продукт достройки — полутвердая вазелинообразная масса, из которой при перегонке нельзя было получить существенных количеств летучих продуктов.

Смеси триметил- и триэтилалюминий и этилен. При 80 *ат* этилена опыты проводились в малогабаритном непрерывно действующем проточном тарельчатом аппарате. Накачивали 100 *мл/час* алюминийорганических соединений (при емкости 300 *мл*). Время прохождения через аппарат составляло при этом 3 часа. Увеличение объема жидкости не учитывалось, т. е. действительное время пребывания было несколько меньшим, в особенности для продуктов присоединения.

Смесь 1 : 1. 205 *г* (2,85 *моля*) триметил- и 314 *г* (2,75 моля) триэтилалюминия смешивают при 92—94° и давлении этилена 80 *ат* и прокачивают через тарельчатый реактор. Исходная смесь содержала 28,8% алюминия. Было израсходовано около половины из 600 *мл* жидкости, пока в нижней части реактора не появился продукт реакции. После этого добавляли остаток жидкости, затем производили анализ продукта реакции из нижней части аппарата и снова подавали его в реактор сверху. Содержание алюминия в продуктах реакции после 1-, 2- и 3-кратного прокачивания составляло соответственно 26,75; 26,45 и 26,15%. При работе с чистым триэтилалюминием содержание алюминия в продуктах реакции уменьшается при равных условиях при однократном прокачивании от 23,7 до 25%. Соответствующее уменьшение в смеси 1 : 1 было бы от 28,8 до 23,5%.

Смесь 1 : 2. 95 *г* (1,3 моля) триметилалюминия в смеси с 272 *г* (2,4 моля) триэтилалюминия обрабатывают так, как было описано выше. Содержание алюминия в смеси вначале — 27,2%, после одного прохода — 23,43%, после двух — 22,5%. При однократном проходе триэтилалюминия с содержанием 66,7 мол. % должно было быть уменьшение от 27,2 до 21%.

После обоих опытов продукт реакции разлагали спиртом для смеси 1 : 1 через 6 час., для смеси 1 : 2 через 3 часа. Результаты анализа газов см. стр. 162.

При давлении этилена 1 *ат* применяли аппаратуру, описанную на стр. 186. Триэтилалюминий встряхивали в течение 1 часа при 110° с этиленом для связывания содержащегося в нем гидрида. Для измерения применяли по 50 *мл* смесей обоих алюминийтриалкилов. Полученные результаты приведены на стр. 164.

Превращеиия продуктов реакции достройки

Приведенные в общей части сведения настолько понятны и необходимые операции настолько просты, что достаточно сделать лишь несколько замечаний по этому вопросу.

Получение парафинов из продуктов реакции достройкя

При реакции достройки следует поддерживать оптимальные условия. (Температура не должна превышать 100°.) Тогда, кроме небольшого количества (0,1—0,2 *моль/л* двойных связей) α-олефинов с прямой цепью, не содержится других примесей. Низшие олефины — до C_8 или C_{10} — можно полностью удалить перегонкой в вакууме при температуре бани 100°. И тогда после гидролиза получают чистые парафины. Если весь продукт реакции подвергнуть гидролизу путем осторожного добавления его по каплям (в атмосфере защитного газа) в хорошо перемешиваемый избыток кашицы из льда и воды с последующим подкислением минеральной кислотой, то отделяется слой парафинов. Целесообразно провести исследование инфракрасного спектра на отсутствие линий 890 $см^{-1}$, характерных для α-разветвленных олефинов (конечно, лучше проводить отгонку олефинов до гидролиза). Затем продукты гидролиза гидрируют под давлением с соответствующим никелевым катализатором. Для точного разделения углеводородов четного ряда достаточна колонка с 20 теоретическими тарелками и флегмовым числом 1 : 10. Для углеводородов нечетного ряда по причинам, указанным на стр. 164, при таком же флегмовом числе следует работать с 40 теоретическими тарелками. То же самое необходимо и в том случае, если в результате отклонения от заданных условий синтеза имеется небольшое количество метилпарафинов.

Получение α-олефинов из продуктов реакпии достройки

Для лабораторных опытов можно рекомендовать следующие методы:

1. *Хлоральный метод (Шнейдер).* Сырой хлораль, полученный обычным методом из хлоральгидрата путем обработки его концентрированной серной кислотой (100 *мл*) и сифонирования верхнего слоя, нельзя перегонять при нормальном давлении, так как дистилляты всегда содержат хлористый водород, который мешает при реакции с алюминийтриалкилами. Если же производить перегонку в вакууме (например, при температуре 10° и давлении 10 *мм* рт. ст.), хорошо охлаждая приемник, то продукт получается абсолютно чистым. Хлораль, перегнанный при нормальном давлении и обработанный $^1/_3$ моля триэтилалюминия по Меервейну [15], дает газ, состоящий на 90,3% из этилена и 9,7% этана. При перегонке под вакуумом количество этана составляет лишь 2—3%.

К 240 *г* продукта реакции достройки со средним составом $Al(C_8H_{17})_3$ (0,656 моля) добавляют по каплям 292 *г* (1,97 моля) хлораля (точное соотношение 1 : 3 очень важно) при перемешивании и без доступа воздуха. При нагревании смесь окрашивается в желто-оранжевый цвет, и из нее выпадает темно-красный осадок. Затем ее разлагают разбавленной серной кислотой и отделяют от олефинов и трихлорэтилового спирта. Для удаления спирта всю смесь разделяют на маленькие порции. Каждую порцию в отдельности быстро встряхивают с 25%-ным раствором едкого кали и быстро разделяют. Операцию повторяют. Трихлорэтанол вскоре вступает со щелочью в энергичную экзотермическую реакцию с отщеплением хлороформа, полное устранение которого из низших олефиновых компонентов затруднено. Таким образом получают 195 *г* смеси олефинов, из которых 165 *г* перегоняются до 100° при 10^{-3} *мм* рт. ст. Тщательным фракционированием были выделены октен-1, децен-1 и додецен-1.

2. *Вытеснение смесью этилен + коллоидальный никель (Хольцкамп).* 560 *г* алюминийтриалкила со средней длиной цепи алкильного радикала 9 атомов углерода, полученных из 160 *г* (1,4 моля) триэтилалюминия и 400 *г* этилена, вводили в реакцию с 88 *мг* ацетилацетоната никеля (суспендированного в гексане и содержащего 18 *мг* Ni) и 450 *мг* (0,8%) фенилацетилена. Эту смесь загружали в автоклав емкостью 2 *л*. Автоклав встряхивали, нагревали до 70° и по достижении этой температуры соединяли с этиленовым баллоном (постоянное давление 60 *ат*), из которого непрерывно поступал необходимый для замещения этилен (115 *г*). Через 40 мин. подачу этилена прекращали и избыток газа можно было удалить через ловушку, охлажденную до —20°, в которой конденсировался бутен и немного гексена (70 *г*), а содержимое автоклава (585 *г*) передавливали в приемник. Таким образом было извлечено всего 655 *г* (97%) израсходованного количества реагентов.

В смесь при хорошем охлаждении и перемешивании осторожно добавляли по каплям 500 *г* метанола, добавляли воду и разбавленную серную кислоту до образования двух прозрачных

слоев, отделяли верхний слой, промывали водой и щелочью и высушивали. При разгонке этого продукта была получена кривая, аналогичная кривой *1*, рис. 2 (стр. 166).

Опыты по получению α-олефинов с сохранением алюминийорганических соединений описаны ниже (см. стр. 215).

Алюминийтриалкилы и высшие олефины

Трипропилалюминий и пропилен

1. *Опыты с эквивалентными количествами (Сторто).* Ниже будет кратко описано 7 совершенно одинаковых опытов (результаты которых приведены на рис. 3), осуществленных в автоклавах различного типа. В совершенно «неактивный» стальной автоклав емкостью 1 *л* загружали 1 моль трипропилалюминия и 3 моля пропилена. Чтобы количество загружаемого пропилена было возможно более точным, целесообразным оказался следующий метод: в маленьком и сравнительно легком стальном баллоне отвешивали приблизительно на 5% больше пропилена, чем требовалось для опыта. Затем при слабом нагревании жидкий пропилен передавливали в предварительно эвакуированный автоклав, в котором уже находился трипропилалюминий. Путем вторичного взвешивания стального баллончика можно было установить вес пропилена с точностью до долей грамма. Избыточное количество, попавшее в автоклав, отводится в газометр, и таким образом можно точно установить требуемое соотношение трипропилалюминия и пропилена, равное 1 : 3.

После этого автоклав, установленный на трясучке и снабженный электрообогревом, в течение 45 мин. нагревают до температуры в автоклаве 125—135°. Нагревание прекращают, но температура продолжает в течение 5—10 мин. повышаться до 140—160°. Эту температуру легко поддерживать путем регулирования обогрева. При 120° устанавливается максимальное давление 42—45 *ат*, однако падение давления до установления окончательной температуры опыта было незначительным (3—4 *ат*). Конечно, при таком методе работы установить момент начала реакции очень трудно. Его можно определить только графическим методом. Кривые результатов опытов для C_3 «свободного» и C_3 у алюминия при их продолжении в обратную сторону пересекаются в нулевой точке времени.

Так как для определения состава двухфазная система должна быть подвергнута анализу, в каждом случае следовало обрабатывать содержимое автоклава. Это производилось следующим образом: сначала газообразный пропилен выпускали в газометр и замеряли. Затем жидкое содержимое автоклава передавливали и летучие фракции отгоняли сначала при

несколько пониженном давлении, а затем в вакууме, созданном водоструйным насосом, при температуре бани 50° в приемник, охлажденный до —80°. Из дистиллята при комнатной температуре отгоняли оставшийся пропилен и присоединяли его к газу, отведенному непосредственно из автоклава. Этот газ подвергали масс-спектрометрическому анализу и определяли при этом количество метилпентена в пропилене (которое доходило до 8%). Жидкую часть дистиллята анализировали методом газовой хроматографии. При этом можно было учесть небольшое количество оставшегося еще растворенного пропилена. В остатке после отгонки (алюминийалкилы) по увеличению веса была определена доля связанного *изо*-C_6 по сравнению с первоначально загруженным трипропилалюминием. Кроме того, о наличии *изо*-C_6 у алюминия можно было судить по результатам количественного гидролиза. Последний позволял по объему пропана определить количество оставшегося еще у алюминия C_3, а по разности — *изо*-C_6. Все материальные балансы совпадают с точностью до нескольких процентов.

Во время опытов следили также за тем, чтобы не образовывалось значительного количества высокомолекулярных продуктов (например, тримеров), из-за чего, естественно, мог бы быть нарушен материальный баланс. Только в опытах с очень длительным нагреванием (80 час.) можно было обнаружить 2—3% тримеров.

2. *Каталитическая димеризация пропилена в 2-метилпентен-1 (Геллерт, Цозель).* В автоклаве (продутом азотом), рассчитанном на давление до 200 *ат*, нагревали до 180° 400 *г* пропилена и 20 *мл* любого алюминийтриалкила (целесообразно трипропилалюминия). Приведенные цифры относятся к 1 *л* реакционного объема. Давление повышается при этом до 190—200 *ат* и затем падает. После того как через несколько часов оно установится на одном уровне (30—40 *ат*), автоклав охлаждают, остаток газа отводят, а продукт реакции отгоняют непосредственно из автоклава с нисходящим холодильником. Получают 350—380 *г* дистиллята, который почти полностью кипит при 62° и на 95% состоит из 2-метилпентена-1. Остаток представляет собой небольшое количество тримера.

Если пропилен чистый и работа велась тщательно, то пропилен можно еще несколько раз загружать в автоклав и повторять опыт, не обновляя катализатора. Это вполне удается, если пропилен предварительно был перегнан под давлением и присутствии 5% алюминийтриалкила.

При употреблении в качестве катализатора трипропилалюминия получаются наиболее однородные продукты реакции. Если же применяют триэтилалюминий, то при перегонке на колонне следует сначала отделить предгон — 2-метилбутен-1. Если же

реакция не идет, то, значит, катализатор разрушен в результате присутствия влаги или кислорода, которые вызывают окисление или гидролиз связи Al—C (см. стр. 153). В таком случае следует еще раз ввести такое же количество алюминийтриалкила.

Алюминийтриалкилы и бутен-1

Получение 2-этилгексена-1 из α-бутилена. Опыт протекает аналогично предыдущему. Следует избегать присутствия никеля в автоклаве. Работа ведется при 150° с 1 молем катализатора (триизобутилалюминия) на 15—20 молей α-бутилена. Продолжительность нагревания 5 час., давление должно упасть до 8 *ат*. Если же этого не происходит и не образуется достаточного количества димера (содержимое автоклава должно в этом случае стать желтым или коричневым), значит присутствовал никель и бутен-1 перед димеризацией перегруппировался в бутен-2. Следовательно, опыт нужно повторить с меньшими количествами при нагревании в течение более длительного времени при 200° и тщательно промыв ставший теперь «неактивным» автоклав гексаном или чем-либо подобным.

Продукт реакции при хорошо проведенном опыте должен быть совершенно светлым.

После охлаждения автоклава непрореагировавший бутилен при слабом нагревании отгоняют в приемник, охлажденный до —80°. Если предполагается наличие большого количества α-бутилена, он может быть использован в следующем опыте. Затем содержимое автоклава в атмосфере азота выгружают в аппарат для перегонки. Димер, содержащий около 95% 2-этилгексена-1, кипит при 120°. Кубовый остаток возвращают в автоклав для следующего опыта.

Если перед первым опытом уже имеется 2-этилгексен, применение три-(2-этилгексил)-алюминия или соответствующего диалкилгидрида в качестве катализатора очень удобно. Нужные продукты, естественно, легче получить, применяя триизобутилалюминий, а не три-*н*-бутилалюминий. На 1 *кг* израсходованного α-бутилена (степень превращения 75%) получают 930 *г* 2-этилгексена-1. Остаток представляет собой β-бутилен и небольшое количество тримера, остающееся в катализаторе.

Алюминийтриалкилы и высшие α-олефины

По такому же методу, как α-бутилен, можно димеризовать также α-пентен и α-гексен. Для сохранения катализатора димеры отгоняют в вакууме.

Вполне возможная непрерывная димеризация олефинов в принципе уже была описана раньше [3]. Авторами было наработано на опытной установке большое количество димерного пропилена при расходе лишь нескольких килограммов алюминийтриалкила (пропилен не должен содержать пропина).

Для димеризации высших α-олефинов рекомендуется применять метод, описанный ниже на примере α-октена.

Получение 2-гексилдецена-1 (Штейдель). В стеклянной колбе с медным обратным холодильником и присоединенной вверху газоотводной трубкой нагревают на масляной бане до образования обильной флегмы 28,4 *г* (0,2 моля) диизобутилалюминийгидрида или 39,6 *г* триизобутилалюминия с 404 *г* (3,6 моля) тщательно высушенного октена-1. Выделяющийся изобутен конденсируют в охлаждаемой ловушке. По термометру, находящемуся в реакционной смеси, следят за повышением температуры. Точка кипения около 119°. Когда температура достигает 148° (примерно через 13 час.), нагревание прекращают и отгоняют при 40° и 20 *мм* рт. ст. избыточный октен и затем при 10^{-4} *мм* рт. ст. — димер (около 170 *г*), причем температуру бани повышают до 120°.

Оставшийся катализатор снова нагревают с отогнанным октеном и таким количеством свежего октена-1, которое было израсходовано при димеризации. Изобутен больше не выделяется, и уже через 10 час. температура достигает 148°. Нагревание вновь прекращают и разделяют продукты реакции, как на первой стадии операции.

После третьей операции в среднем 92% октена-1 расходуется на получение димера (512 *г*) (исходная смесь октенов содержала 96% октена-1), 5,5% превращается в октен с двойной связью в середине и 2,5% в высшие полимеры. Катализатор можно использовать неоднократно, если не допускать контакта с воздухом. Уменьшение его активности отмечается по значительному замедлению повышения температуры реакционной смеси. Димер содержит (анализ методом инфракрасной спектроскопии): 96% 2-гексилдецена-1 и 4% изомеров. Т. кип. димера при 14 *мм* рт. ст. 147—148°; n_D^{20} 1,4422.

Указанная выше температура 148°, при которой следует прекращать опыт, является найденной точкой кипения реакционной смеси при 50%-ном превращении. При использовании данного метода для других олефинов следует учитывать это обстоятельство. При работе с высококипящими α-олефинами можно рекомендовать добавление соответствующего парафина (например, октана) для установления точки кипения около 150° и поддержания этой температуры.

Если отделение димера от катализатора из-за высокого молекулярного веса становится невозможным, то α-олефин, предварительно очищенный нагреванием с калием в атмосфере азота или аргона и отогнанный под вакуумом, нагревают до 180° после добавки к нему 1 об. % диизобутилалюминийгидрида, до тех пор

пока (примерно через 20 час.) больше не будет заметно увеличиваться показатель преломления отобранной пробы. Затем охлаждают и после добавления 5 об.% α-олефина с прямой цепью (целесообразно н-α-октана) выдерживают еще в течение 3 час. при температуре 120°. Благодаря этому алюминийорганическое соединение, которое в конце опыта находится в виде соединения R—CH_2—CH_2—CH(R)—CH_2—al, превращается в низший первичный алкилалюминий (см. стр. 84 — положение равновесия, относящееся к этому случаю). Последующее разложение водой и разбавленной кислотой позволяет избежать загрязнения димера соответствующим разветвленным парафином.

Перегонка продукта реакции дает, как правило, большой предгон (около 25—30%) продуктов с исходным числом атомов углерода, затем — однородную и кипящую при постоянной температуре основную фракцию — димер, а также примерно 10% неотгоняющегося остатка.

По этому методу Ринекер [19] получил ряд индивидуальных димерных α-олефинов (до C_{36}) и изучил их свойства.

Доказательство строения димерных α-олефинов как 1,1-двузамещенных этиленов проводилось различными методами (Цозель). Учитывая довольно высокую степень чистоты продуктов, идентификация по физическим свойствам не вызывала затруднений. В некоторых случаях дополнительно использовался классический метод расщепления озоном. Здесь описаны два таких опыта. Использованные для них димерные препараты были получены в более ранних опытах при довольно высоких температурах (200° и выше). В некоторых случаях образуется определенное количество изомеров со смещенной двойной связью (см. стр. 174). Несмотря на это, опыты по озонированию не оставляют сомнений о природе основных продуктов.

Димерный бутен-1. 120 г олефина, растворенного в 1300 *мл* ледяной уксусной кислоты, обрабатывали до полного окисления при +13° 5%-ным озоном. Затем в течение ? час. нагревали до 40° и следующие 2 часа — до 125°. После этого проба на перекись становилась отрицательной. Полученный раствор охлаждали, прикапывали в избыток концентрированного едкого кали и затем отгоняли кетоны (80 *г*) с водяным паром. При перегонке на колонке с вращающейся лентой высотой 1 *м* получено 5 мол. % метилбутилкетона (т. кип. 127,2°; n_D^{20} 1,4010) и 95 мол. % этилбутилкетона (т. кип. 146,6°; n_D^{20} 1,4088). Площадка на кривой, отвечающая температуре кипения этилбутилкетона, была ярко выражена. Метилэтилкетон, который мог быть в небольшом количестве, обнаружен не был. В качестве побочных продуктов образовалось около 5 *г* жирных кислот, выделенных из едкого кали (0,5 г C_4, 2,6 *г* C_5, 0,7 *г* C_6, 1,0 *г* C_7), что, однако, не позволяет сделать заключения о наличии олефинов с прямой цепью. Полученный при термическом разложении 2-этилгексанолацетата 2-этилгексен-1 также давал при озонировании подобным методом небольшие количества кислот (непредусмотренное окислительное расщепление при озонировании). Кетон, полученный из этого индивидуального 2-этилгексена-1, оказался чистым этилбутилкетоном.

Димерный гексен-1. 100 *г* углеводорода давали при вышеописанной обработке смесь кетонов. Из 63 *мл* этой смеси при точной разгонке были получены 2 *мл* метилбутилкетона (т. кип. 127°; n_D^{20} 1,4010), 2 *мл* метилгексилкетона (т. кип. при 20 *мм* рт. ст. 73°; n_D^{20} 1,4161) и 59 *мл* бутилгексилкетона (т. кип. при 20 *мм* рт. ст. 115°; n_D^{20} 1,4275). Таким образом, здесь присутствовали все кетонные осколки, соответствующие смеси большого количества $C_6H_{13}(C_4H_9)C{=}CH_2$ с небольшим количеством перегруппировавшихся углеводородов C_5H_{11}—CH = C(CH_3)—C_4H_9 и C_3H_7—CH = C(CH_3)—C_6H_{13}.

Алюминийтриалкилы и олефины с двойными связями в середине цепи

Ниже приводятся 2 типичных опыта.

Додецен-6. Смещение двойной связи (Геллерт). Препарат был получен из бутадиена, *н*-бутилхлорида и бутиллития * и тщательно отделен фракционной разгонкой от винилдекана, кипящего на 10° ниже. Расщепление этого продукта озоном дает только капроновую кислоту (не считая незначительных количеств перекисей).

Для перегруппировки 27 г додецена-6 его нагревали в автоклаве с 2 *мл* эфирата триэтилалюминия в течение 20 час. при 240°. Затем разлагали водой и кислотой. Исходное количество вещества было полностью возвращено и даже не изменилась первоначальная температура кипения (92° при 13 *мм* рт. ст.). Озонирование и последующая обработка выполнялись по Азингеру [27]. Кислоты (21,5 *г*) обрабатывали диазометаном и отгоняли эфир на колонне с вращающейся лентой. Очень хорошо выраженные площадки находились при 126—127° (метиловый эфир *н*-валериановой кислоты, т. кип. 127°) и 148,5°/760 *мм* рт. ст. (метиловый эфир *н*-капроновой кислоты, к. кип. 150°), а также 93° и 66 *мм* рт. ст. (метиловый эфир каприловой кислоты). Две другие небольшие площадки на кривой кипения показывали присутствие метиловых эфиров масляной и каприновой кислот. Результаты приведены в общей части, стр. 178.

* Ср. ссылку [12], стр. 44, 86

Пентен-2 (Цозель К.). При нагревании 162 *г* пентена-2 с 8 *мл* триэтилалюминия в автоклаве емкостью 500 *мл* до температуры 200° давление сначала повысилось до 40 *ат*, а затем снизилось в течение 4 час. до 34, за 20 час. — до 22 и, наконец, через 116 час. — до 10 *ат*. После отгонки от катализатора было получено 18 *г* пентеновой фракции, состоящей из 82% пентена-2 и 18% пентена-1 (титрование пербензойной кислотой) и 113 *г* «димера» с т. кип. 166°.

В опыте с пентеном-1, поставленном для сравнения, аналогичные изменения давления наблюдались в автоклаве уже в течение 20 час. Пентеновая фракция продуктов реакции представляла собой смесь 39% пентена-1 и 61% пентена-2. Равновесие, видимо, еще окончательно не установилось.

Димеры, полученные из пентена-2 и пентена-1, были совершенно идентичны по точке кипения (166° при 760 *мм* рт. ст.) и показателю преломления (n_D^{20} = 1,4255). Полученные из них продукты присоединения тиогликолевой кислоты дали одинаковые бензилтиурониевые соли с т. пл. 126° (смешанная проба).

Алюминийтриалкилы и циклические олефины

Димеризация циклопентена (Шнейдер)

240 *г* циклопентена (перегнанного над триэтилалюминием) вводили в реакцию с 10 *мл* диэтилалюминийгидрида и нагревали в автоклаве в течение 48 час. при 180—190°. Затем для разложения соединений алюминия в автоклав вводили воду, встряхивали, понижали давление и выгружали содержимое. Перегонка углеводородного слоя (после обычной обработки без эфира) дала следующие фракции: I фракция — т. кип. 45—67°, 25 *г*; II фракция — т. кип. 42,5°, давление 60 *мм* рт. ст. и т. кип. 60°, давление 40 *мм* рт. ст., 10,5 *г*; III фракция — т. кип. 86—89°, давление 15 *мм* рт. ст., 96 *г*; IV фракция — т. кип. 92—110°, давление 15 *мм* рт. ст., 13 *г*; V — остаток, т. кип. выше 130° при 15 *мм* рт. ст., 54 *г*; всего 198,5 *г*. Фракция III — основной продукт. Судя по точке кипения, это — углеводород с 10 атомами углерода. В предгоне могли быть также этилциклопентен и пентан.

Озонирование фракции III (раствор 10 *г* основной фракции в 100 *мл* петролейного эфира разлагают 100 *мл* воды + 5 *мл* пергидроля (33%) в течение 5 час. при 100°) дало вязкое масло, т. кип. которого при 22 *мм* рт. ст. 63°. Полученный из него семикарбазон (бесцветные игольчатые кристаллы из метанола) имел т. кип. 179°.

$C_{11}H_{19}N_3O_3$ (241,3). Вычислено C 54,70; H 7,94; N 17,42%.
Найдено C 54,60; H 7,44; N 17,67%.

Для сравнения была получена δ-кето-δ-циклопентилвалериановая кислота по Валлаху [25]. Семикарбазон плавился также при 179° (смешанная проба).

Если вводят в реакцию по каплям при охлаждении льдом смесь 13,6 *г* олефина с 10,2 *г* этилнитрита и 8 *мл* ледяной уксусной кислоты и разлагают полученный продукт 9,6 *мл* концентрированной соляной кислотой, то образуется нитрозохлорид димерного циклопентена, выпадающий в виде красивых белых кристаллов, т. пл. 96°

$C_{10}H_{16}ClNO$ (201,7). Вычислено Cl 17,60; N 6,95%.
Найдено Cl 17,56; N 7,20%.

Дибромид «димерного циклопентена» — жидкий.

цис-Циклооктен и триэтилалюминий (Шнейдер)

Смесь 105 *г* *цис*-циклооктена и 25 *г* триэтилалюминия нагревали в автоклаве до 180° в течение 69 час. и затем разлагали алюминийорганические соединения водой и кислотой. Перегонка углеводородов (в колбе Кляйзена) дала сначала 47 *г* продукта «C_8» (т. кип. при 20 *мм* рт. ст. 50—64°), затем еще 47 *г* с более высокой температурой кипения при 20 *мм* рт. ст., 66—78° и 7 *г* остатка. Более высококипящая фракция расщеплялась при более точном фракционировании на колонке с вращающейся лентой высотою 50 *см* на 10 *г* «C_8» (т. кип. при 25 *мм* рт. ст. 48°) и 30 *г* углеводорода, постоянно кипящего при 89° и 25 *мм* рт. ст. с n_D^{20} 1,4715, в котором имеется 1-этилциклооктен-1, очевидно, в индивидуальной форме (также смешанный с небольшим количеством этилциклооктана).

10 *г* углеводорода поглощали при —20° в пентане 2,8 *г* озона (82% вычисленного количества). Озонид нагревали в течение 3 час. со 100 *мл* ледяной уксусной кислоты до кипения, а затем раствор окисляли смесью 10 *г* трехокиси хрома + 20 *мл* ледяной уксусной кислоты + 15 *мл* воды. Затем добавляли смесь из 100 *мл* концентрированной серной кислоты и 120 *мл* воды и отгоняли уксусную кислоту с паром. Продукт расщепления, извлеченный эфиром из кубового остатка, имел т. кип. 140° при 10^{-3} *мм* рт. ст. Он застывал (т. пл. 57°) и мог быть перекристаллизован из горячей воды (т. пл. 66—67°). Эта температура плавления очень близка, по литературным данным [28], к температуре плавления 8-кетокаприновой кислоты (64°). Результаты анализа и эквивалентные веса для данного соединения точно совпадают с данными для этой кислоты, а также семикарбазона (т. пл. 174°). Таким образом, очевидно, что соединение является именно этой кислотой, и исходным продуктом был, действительно, 1-этилциклооктен-1.

В соответствии с разработанной общей схемой димеризации (стр. 179) продукты «C_8», имеющиеся в предгоне, должны содержать наряду с циклооктеном (из избытка) также циклооктан (в результате гидролиза $C_8H_{15}al$). Титрование бромом показало, что они, действительно, состоят на 66% из циклооктена и на 34% из циклооктана. 45 *мл* продукта «C_8» в 150 *мл* ледяной уксусной кислоты обрабатывали до появления постоянной желтой окраски раствором брома в ледяной уксусной кислоте (1 : 2), отделяли не растворимые в воде компоненты и отгоняли из них при 47—58° и 15 *мм* рт. ст. 12,5 *мл*. Повторная перегонка этих 12,5 *мл* дала чистый циклооктан с т. пл. 12—13,5°.

ЛИТЕРАТУРА

1. Köster R., Bruno G., Lieb. Ann. Chem., **629**, [illegible] (1960).
2. Zosel K., Schneider J., Söll M., Kroll W. R., Dissertationen, Techn. Hochschule Aachen (1952, 1954, 1956, 1958).
3. Ziegler K. u. Mitarb., Angew. Chem., **64**, 323 (1952).
4. Ziegler K., пат. ФРГ 878560 22/VI 1950; [Chem. Zbl., **1954**, 622]; Ziegler K., Gellert H.-G., пат. ФРГ 917006 22/VI 1951; [Chem. Zbl., **1955**, 5179].
5. Ziegler K., Bähr K., Ber. dtsch. chem. Ges., **61**, 253 (1928).
6. Ziegler K., Gellert H.-G., Lieb. Ann. Chem., **567**, 195 (1950).
7. Ziegler K., Angew. Chem., **68**, 721, 724 (1956).
8. Ziegler K., Brennstoff-Chem., **35**, 321 (1954) [Chem. Zbl., 1955, 11190].
9. Ziegler K., Holzkamp E., Breil H., Martin H., Angew. Chem., **67**, 541 (1955).
10. Ziegler K., Holzkamp E., пат. ФРГ 964642 5/IV 1953 [Chem. Zbl., **1957**, 13493]; Ziegler K., Wilke G., пат. ФРГ 1001981 29/XII 1953; Ziegler K., Holzkamp E., Wilke G., пат. ФРГ 1034169 7/I 1954 и пат. ГДР 13326 28/III 1954 [Chem. Zbl., **1958**, 6109].
11. Ziegler K., Jakob L., Lieb. Ann. Chem., **511**, 45 (1934).
12. Ziegler K., Eimers E., Hechelhammer W., Wilms H., Lieb. Ann. Chem., **567**, 43 (1950).
13. Holzkamp E., Dissertation, Techn. Hochschule Aachen (1954).
14. Schneider K., Dissertation, Techn. Hochschule Aachen (1954).
15. Meerwein H., Hinz G., Majert H., Sönke H., J. prakt. Chem., [2], **147**, 226 (1937).
16. Storto M., Dissertation, Techn. Hochschule Aachen (1960).
17. Ziegler K., Brennstoff-Chem., **33**, 193 (1952) [Chem. Zbl., **1953**, 1745].
18. Koch H., van Raay H., Brennstoff-Chem., **32**, 161 (1951); [Chem. Zbl., **1952**, 5870].
19. Rienäcker R., Dissertation, Univ. Bern (1958).

20. Захаркин Л. И., Охлобыстин О. Ю., Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 1278; [C. A., **53**, 4115 (1959)].
21. Hennion G. F., McCusker P. A., Ashby E. C., Rutkowski A. J., J. Am. Chem. Soc., **79**, 5190 (1957); Hennion G. F., McCusker P. A., Marra J. V., J. Am. Chem. Soc., **81**, 1768 (1959); Brown H. C., Subba Rao B. C., J. Org. Chem., **22**, 1137 (1957).
22. Schomburg G., Köster R., Henneberg D., Z. analyt. Chem., **170**, 285 (1959), Lieb. Ann. Chem., **629**, 89 (1960).
23. Koch H., Richter H., Öl und Kohle, **40**, 231 (1944) [C. A., **44**, 5307 (1950)].
24. Ziegler K., Gellert H. G., Martin H., Nagel K., Schneider J., Lieb. Ann. Chem., **589**, 91 (1954).
25. Wallach O., Ost W., Lieb. Ann. Chem., **389**, 169, 180—181 (1912).
26. Godchot M., Taboury F., Bull. Soc. chim. France, [4] **13**, 535, 540 (1913).
27. Asinger F., Ber. dtsch. chem. Ges., **75**, 656 (1942).
28. Blase E., Koehler A., C. R. hebd. Séances Acad. Sci., **148**, [illegible] (1909).

Глава XI

РЕАКЦИИ ВЫТЕСНЕНИЯ И ДОСТРОЙКИ ДИАЛКИЛАЛЮМИНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТИПА R_2AlX

Циглер К., Кроль В.-Р. [1]

Ziegler K., Kroll W. R., Lieb. Ann. Chem., 629, 167, 1960

Соединения типа R_2AlX (где X = O-Алкил, O-Арил, галоген) реагируют при аналогичных условиях с олефинами не так, как это характерно для алюминийтриалкилов. Но реакция начинается тотчас же после добавления незначительного количества чистого триалкилалюминия. Это [illegible] каталитическое действие совершается благодаря реакции обмена алкильными радикалами по уравнению

$$R_2AlX + AlR'_3 \rightleftarrows RR'AlX + AlRR'_2.$$

Диалкилалюминийдиалкиламиды $R_2AlNR'_2$ не могут быть активированы по отношению к олефинам с помощью алюминийтриалкилов. Очевидно, они не способны к обмену алкильными радикалами с алюминийтриалкилами.

Выше указывалось, что определенные реакции алюминийорганических соединений возможны только тогда, когда все три валентности алюминия связаны с углеродными атомами. Особенно это относится к реакциям вытеснения и достройки. Обе эти реакции не удается провести (или удается только при очень жестких условиях) с соединениями типа $(Алкил)_2AlX$, где X = = галоген, —O—Алкил, —O—Арил, —S—Алкил, —S—Арил, —NR_2 и другие аналогичные одновалентные остатки. Несмотря на многочисленность подобных соединений, в ходе описываемых работ из-за указанной инертности вначале они не представляли значительного интереса. Но как только была выявлена возможность обмена алкильными радикалами (см. стр. 94) между молекулами различных алюминийалкилов, интерес к этим соединениям возрос. Известно, что в ряду $AlCl_3$, $RAlCl_2$, R_2AlCl, AlR_3 каждый член ряда устойчив только в смеси со смежными членами этого же ряда. С каждым членом, удаленным дальше, быстро протекает реакция, приводящая к возможно более равномерному распределению атомов галогена на все атомы алюминия (то же

справедливо для соответствующих RO-соединений и т. д.), следовательно:

$$RAlCl_2 + AlR_3 \longrightarrow 2R_2AlCl,$$
$$AlCl_3 + R_2AlCl \longrightarrow 2RAlCl_2,$$
$$AlCl_3 + AlR_3 \longrightarrow RAlCl_2 + R_2AlCl.$$

При этом галоген (RO— и т. д.) обменивается с алкильным радикалом. Поэтому считают, что и между устойчивыми по отношению друг к другу типами соединений в смеси также возможна реакция обмена алкильными радикалами. На основании данных опытов Калингерта и сотрудников [2] с аналогичными системами предполагали, что одновременно с реакцией

$$R'_3Al + R_3Al \rightleftarrows R_2R'Al + R'_2RAl$$

протекает также реакция типа

$$R_3Al + R'_2AlX \rightleftarrows R_2R'Al + RR'AlX$$

или

$$R_3Al + R'_2AlX \rightleftarrows R_2AlX + R'_2RAlX.$$

Если это предположение верно, то, может быть, следует проводить реакции вытеснения и достройки с диалкилалюминиевыми соединениями типа R_2AlX, добавляя в качестве катализатора небольшие количества триалкилалюминия. Это расширяет возможности химии алюминийорганических соединений, а также многое объясняет в рассматриваемой в следующих работах полимеризации этилена до высших олефинов, которая там обстоятельно описана. Здесь же описаны лишь основные опыты.

Если в течение продолжительного времени метоксидиизобутилалюминий $CH_3OAl(изо\text{-}C_4H_9)_2$ кипятить с избытком 2-этилгексена-1, то реакция не протекает. Если в ту же реакционную массу добавить значительное количество (2—5%) три-[2-этилгексил]-алюминия и кипятить дальше, то через некоторое время начинает выделяться изобутилен, и после кипячения в течение 5 час. в растворе наряду с этилгексеном появляется метокси-[ди-2-этилгексил]-алюминий, а также незначительное количество триалкилалюминия. Очевидно, что в качестве катализатора можно брать любой триалкилалюминий (а также диалкилалюминийгидрид или гидрид алюминия).

Подобные опыты можно проводить со многими другими соединениями типа R_2AlX. Существенно еще и то, что реакция вытеснения, катализируемая также никелем, возможна только с триалкилалюминием или с R_2AlX, активированным каталитическим количеством триалкилалюминия. Таким образом, по желанию можно и «прекращать» действие добавляемого коллоидального никеля посредством перевода триалкилалюминия с

помощью AlX_3 и R_2AlX и вновь возобновлять это действие добавкой триалкилалюминия.

После этих опытов было испытано также каталитическое действие добавляемых триалкилалюминиевых соединений на реакцию достройки диалкилалюминиевых соединений. Ряд соединений, например

$$ClAl(C_3H_7)_2, \quad CH_3OAl(C_3H_7)_2,$$
$$C_6H_5OAl(C_2H_5)_2, \quad C_6H_5SAl(C_3H_7)_2,$$

при температуре до 150° и давлении до 100 *ат* не поглощают этилена, однако при добавке 1% соответствующего триалкилалюминия тотчас же начинается реакция. Проведенная реакция достройки может быть подтверждена, как обычно, путем гидролиза продуктов реакции. При этом получают наряду с олефинами, образующимися в результате реакции вытеснения как основные продукты реакции, смесь ожидаемых парафинов. Распределение молекул различной величины нормальное и соответствует данным, приведенным на стр. 156. Температура (до 150°), необходимая для «энергичной» реакции, по сравнению с температурой реакции, необходимой для реакции достройки самого триалкилалюминия, выше. Это понятно, так как скорость реакции в каталитических опытах определяется очень низкой концентрацией триалкилалюминия. Побочные реакции (отщепление олефина и димеризация) протекают все же в умеренных пределах, так как они нуждаются также в катализе посредством триалкилалюминия. Эту смесь можно было бы характеризовать как буферную систему, в которой имеется большое количество скрытых связей Al—C, но в реакции участвует только незначительная часть от этого количества. В данных опытах триалкилалюминий (как катализатор) имеет концентрацию, значительно меньшую, чем при проведении реакций с чистым алюминийтриалкилом. Следовательно, отщепляющиеся олефины не могут так быстро вступать в дальнейшие реакции, т. е. изменяться, и, таким образом, образование димерных олефинов при высокой температуре можно устранить.

Неожиданные результаты дало исследование диэтилалюминийдиэтиламида $(C_2H_5)_2AlN(C_2H_5)_2$. Это соединение обрабатывали в автоклаве вместе с 14 мол. % триэтилалюминия этиленом при 150° и давлении 150 *ат*. Этилен поглощался, и поэтому внешне этот опыт ничем не отличался от только что описанного. Приблизительное количество этилена по отношению к общему содержанию алюминия было шестикратным, т. е. на каждую валентность Al—C диэтилалюминийдиэтиламида приходилось 3 моля этилена. При гидролизе продукты реакции давали до 81% этана, считая на диэтилалюминийдиэтиламид (продукты реакции достройки диалкилалюминийгалогенидов, -алкоксидов, -ароксилов и -арилсульфидов дают при гидролизе совсем небольшие количества этана или пропана). Кроме того, высшие алифатические углеводороды имели средний молекулярный вес, соответствующий высокому молярному соотношению этилена к триэтилалюминию. Очевидно, практически здесь реагирует только триэтилалюминий и, несмотря на высокую температуру опыта (150°), обмена между алкильными группами триалкилалюминия и алкилами другого алюминиевого соединения не происходит.

Это совершенно необычное поведение диалкилалюминийдиалкиламида было проверено двумя опытами, поставленными независимо друг от друга. Для этой цели был получен диизобутилалюминийдиэтиламид — $(изо\text{-}C_4H_9)_2AlN(C_2H_5)_2$, и с ним повторена реакция вытеснения 2-этилгексеном, как описано выше, для метоксидиизобутилалюминия. Практически оказалось, что здесь в присутствии алюминийтриалкилов как катализаторов, как и в присутствии никеля, изобутилен не образуется.

Эти два последних опыта показали, что между диалкилалюминийдиалкиламидом и многочисленными другими обычными алюминиевыми соединениями с общей формулой R_2AlX должно быть большое различие во внутреннем строении. Все эти соединения не мономолекулярны, а ассоциированы. Вероятно, что различие связано с разными энергиями ассоциации. Молекулы диалкилалюминийдиалкиламида настолько сильно ассоциированы, что смешанной ассоциации с введенным триалкилалюминием уже не происходит. Но вместе с этим утрачивается также возможность обмена алкильными группами (см. стр. 94).

В этой работе шла речь преимущественно об активировании инертных алюминийорганических соединений путем добавки в качестве катализатора небольших количеств триалкилалюминия. Конечно, это не значит, что следует постоянно добавлять в подобных опытах триалкилалюминий только в небольших количествах. Любая смесь триалкилалюминия с соединениями типа R_2AlX (за исключением $X = NR_2$) ведет себя, несмотря на различие по скорости реакции, так же, как если бы она состояла только из триалкилалюминия. Так, в последнее время смеси приблизительно равных количеств алюминийтриалкилов и диалкилалюминийхлоридов приобрели известное значение, о чем будет сообщено в следующей работе. Катализ реакций с моноалкилалюминийдигалогенидами и аналогичными соединениями с помощью триалкилалюминия провести нельзя, так как вследствие реакции

$$RAlX_2 + R_3Al \longrightarrow 2R_2AlX$$

разрушается катализатор. Он действовал бы только в том случае, если бы весь $RAlX_2$ был переведен в R_2AlX.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты по реакции вытеснения

Все необходимые *моноалкоксиалюминийдиалкилы* были получены путем прикапывания 1 моля соответствующего спирта в триалкилалюминий, растворенный в пятикратном объеме сухого и свободного от воздуха гексана, охлажденного до —10°. Все эти продукты — жидкости, которые свободно перегоняются в высоком вакууме. Содержание алюминия в них всегда соответствует теоретическому. Превращение метоксидиизобутилалюминия в метокси-ди-[2-этилгексил]-алюминий достаточно подробно описано в общей части.

Аналогично протекает следующий опыт. При 150° в приборе, изображенном на рис. 7 (см. стр. 109), пропускают через 31,4 *г* монометоксиди-*н*-гексилалюминия пропилен под давлением 1 *ат*. В течение 1 часа отщепления гексена не наблюдается. Затем добавляют 1,9 *г* тригексилалюминия, тотчас же выделяется гексен. За 4 часа 40 мин. конденсируется 14,5 *г* *н*-гексена-1. Однако скорость реакции постепенно снижается, потому что вместе с *н*-гексеном-1 отгоняется небольшое количество $(C_3H_7)_3Al$ и, следовательно, катализатор постепенно теряется.

Пассивность никеля доказывается следующим опытом. Смешивают 13 *г* метоксидиизобутилалюминия с несколькими миллиграммами ацетилацетоната никеля, после чего смесь тотчас же окрашивается в темно-коричневый цвет. Затем добавляют 40 *мл* гексена-1 и нагревают смесь вначале до 80° и окончательно до 100°. Выделения изобутилена не наблюдается. После выдерживания в течение 2 час. отгоняется чистый α-гексен.

Диизобутилалюминийдиэтиламид был получен путем прикапывания 1 моля сухого диэтиламина к 1 молю диизобутилалюминийгидрида, растворенного в четырехкратном избытке сухого гексана. После отгонки гексана в кубе остается густая жидкость, которая перегоняется под вакуумом. Если кипятить диизобутилалюминийдиэтиламид с двух- или трехкратным (по сравнению с теоретическим) количеством 2-этилгексена-1, то изобутилен не выделяется и после добавления от 12 до 27 мол. % три-2-этилгексилалюминия. Если добавить 0,5% ацетилацетоната никеля, то смесь тотчас же окрашивается в темно-коричневый цвет, но, кроме этого, никаких изменений не наблюдается.

Опыты по реакции достройки

Прежде чем ставить опыты по реакции достройки, следует учесть все то, о чем сказано на стр. 153. Кроме того, результаты опытов зависят и от наличия в реакционной смеси хотя бы незначительного количества триалкилалюминия. Применяемое

алюминийорганическое соединение должно наиболее точно соответствовать соединениям типа R_2AlX. Моноалкоксиалюминийдиалкилы почти всегда содержат диалкоксиалюминиймоноалкилы, и R_2AlCl часто содержит заметное количество $RAlCl_2$. Его следует устранять обработкой поваренной солью [3]. В обоих случаях добавленный триалкилалюминий вначале дезактивируется известным количеством $RAlX_2$ по уравнению

$$RAlX_2 + AlR_3 \longrightarrow 2R_2AlX.$$

При работе с чистыми исходными веществами достаточно добавлять 5% триалкилалюминия. Если реакция достройки не протекает (это заметно по отсутствию падения давления), то после снижения давления этилена дают еще раз такое же количество триалкилалюминия. При работе с удачно приготовленной смесью давление в автоклаве, заполненном на 1/3 жидкостью при начальном давлении этилена 70—80 *ат* (при комнатной температуре), в течение 3—5 час. при 130—150° должно понизиться до 15—20 *ат* (при температуре опыта и после предварительного подъема давления до 150—220 *ат*).

Для испытания различных соединений, перечисленных в общей части, их загружали преимущественно в количестве 0,2—0,3 моля в автоклав емкостью 200 *мл*, работающий при встряхивании. После окончания поглощения этилена вначале под вакуумом отгоняют свободные олефины [содержание олефинов большей частью выше, чем при достройке от $Al(C_2H_5)_3$], а затем гидролизуют остаток. C_6H_5OH и C_6H_5SH удаляют щелочью, CH_3OH — водой. В полученной смеси углеводороды можно легко идентифицировать путем точной разгонки или газовой хроматографии. Состав продуктов гидролиза соответствует составу продуктов гидролиза реакции достройки с катализатором $Al(C_2H_5)_3$ или $Al(C_3H_7)_3$, приведенному на стр. 167. Интересен по своему характеру опыт с диэтилалюминийдиэтиламидом. В автоклав емкостью 200 *мл* загружали 31 *г* (0,1973 моль) диэтилалюминийдиэтиламида, 3,3 *г* (0,03 моля) триэтилалюминия и 1,32 моля этилена. Этилен поглощался в течение 1 часа при 150°. При нагревании в вакууме до 100° отгоняют 5 *г* олефина и в кубе остается 63 *г*. Остаток весом 621 *мг* при алкоголизе дает 85 *мл* (н. т. д.) газа с содержанием 83% C_2H_6, 14% C_4H_{10} и 3% гексана (пары). В пересчете на все количество остатка это соответствует 0,32 моля этана, т. е. 81% от 0,395 моля — количества, соответствующего группам AlC_2H_5, введенным с диэтилалюминийдиэтиламидом. Это — наименьшее количество, так как неизбежные потери при сбросе давления в автоклаве не принимались во внимание. Гидролиз всего остатка дал смесь парафинов, из ко-

торой до 130° отгоняется только 3% общего количества. Остаток, кипящий значительно выше, затвердевает при комнатной температуре.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kroll W. R., Dissertation Techn. Hochschule Aachen, 1958.
2. Calingaert G., Soroos H., Shapiro H., J. Am. Chem. Soc., **62**, 1104 (1940).
3. Hall F. C., Nash A. W., J. Inst. Petroleum Technologists, **23**, 679, 682 (1937) [Chem. Zbl., **1938**, I, 3030].

Глава XII

СИНТЕЗ α-ОЛЕФИНОВ С ПРЯМОЙ ЦЕПЬЮ ИЗ ЭТИЛЕНА

*Циглер К., Геллерт Х. Г., Хольцкамп Э., Вильке Г., Дукк Е., Кроль В.-Р.**

Ziegler K., Gellert H. G., Holzkamp E., Wilke G., Duck E. W., Kroll W. R., Lieb. Ann. Chem., **629**, 172, 1960

Этилен может быть каталитически превращен в α-бутилен при 1 *ат* нагреванием его только с триэтилалюминием. Но процесс идет более гладко при повышенном давлении и в присутствии мелкораздробленного никеля. α-Олефины с числом углеродных атомов более 4 получаются в две стадии: вначале получают высшие алюминийалкилы из низших и этилена, а затем α-олефины вытесняют из высшего алюминийалкила этиленом или пропиленом. При этом вновь образуются исходные металлалкилы. Реакцию вытеснения удается провести ■ без дополнительного катализа при 150—180° и постоянном отводе вытесняемого олефина. Однако все же лучше реакция протекает в более мягких условиях в присутствии никеля. При работе с твердым никелем вытеснение происходит медленнее, чем ■ смесях, не содержащих никеля, например в смесях триэтилалюминия или трипропилалюминия с α-олефинами. Значительно быстрее протекают реакции такого типа в присутствии коллоидального никеля. В обоих случаях возникают трудности при отделении олефина от триалкилалюминия. Это происходит потому, что температуры кипения обоих компонентов очень близки и, кроме того, во втором случае необходима дополнительная дезактивация никеля, так как он сам катализирует во время отгонки „обратную" реакцию вытеснения. Смеси, не содержащие никеля, легко разделяются при обработке их соединением $K[Al(C_2H_5)_3F]$ (для этильных соединений алюминия), которое превращается ■ комплекс $KF \cdot 2Al(C_2H_5)_3$. От последнего олефины могут быть отогнаны, после чего $KF \cdot 2Al(C_2H_5)_3$ вновь разлагается на $KF \cdot Al(C_2H_5)_3$ и $Al(C_2H_5)_3$. Для смесей, содержащих никель, лучше проводить реакцию достройки соединений типа R_2AlX (где X = Cl,

* Авторы названы в последовательности их участия в работе. Эта публикации содержит части диссертаций Хольцкампа, Дукка и Кролля [1—3].

OR, OAr и т. п.) в присутствии небольшого количества AlR_3. После вытеснения чистый триалкилалюминий можно удалить путем добавки небольшого количества AlX_3 и тем самым «прекратить» реакцию вытеснения (или обратную реакцию вытеснения) с помощью никеля. При X = OR или —OAr температуры кипения алюминийорганических соединений могут быть настолько высоки, что все олефины отгоняются раньше, чем алюминийалкилы. Если реакцию достройки проводят с R_2AlCl, то последний в конце превращают действием KCl в $K[AlR_2Cl_2]$, который самопроизвольно отделяется от олефинов (образует нижний слой). Затем $K[AlR_2Cl_2]$ вновь «реактивируют» для реакции достройки путем его расщепления в вакууме с образованием $R_2AlCl + AlR_2$ (дистиллят) и $KCl + K[AlRCl_3]$ (остаток). Этого остатка вполне достаточно для новой дезактивации. Для этой цели пригоден также и комплекс с KBr.

Сочетание реакции достройки низших алюминийорганических соединений до высших с помощью этилена и последующего замещения с отщеплением олефинов открыло возможность получения α-олефинов с прямой цепью без применения органически связанного алюминия [4—6]. При этом число введенных в фазе достройки олефиновых групп определяет среднюю величину молекулярного веса конечного продукта. С каталитическим процессом такого типа авторы столкнулись еще лет 10 тому назад, в самом начале работы с алюминийорганическими соединениями [7, 8]. Желание разработать на основе этих первых лабораторных экспериментов рациональный и целенаправленный способ получения α-олефинов с заведомо известной величиной молекулярного веса явилось стимулом для дальнейших работ.

Для того чтобы верно оценить всю важность процесса полимеризации этилена при нормальном давлении с применением металлорганических смешанных катализаторов [9], следует познакомиться с рядом работ автора и его сотрудников и изучить пути их исследований.

Рассмотрение этих многолетних работ целесообразно начать с простых случаев превращения этилена в α-бутилен.

α-БУТИЛЕН ИЗ ЭТИЛЕНА (ВИЛЬКЕ) *

Если при нормальном давлении пропускать этилен (лучше в циркуляционной системе) через слой нагретого триэтилалюминия, то при 150—160° образуются алюминийорганические

* Первые предварительные опыты проводил в 1950 г. Нагель.

соединения с бутильными радикалами. При этой же температуре происходит с большой скоростью реакция вытеснения (т. е. собственно самопроизвольное отщепление бутилена) и отходящий этилен непрерывно уносит значительные количества бутилена. Последний можно удалять также из циркуляционной системы, если присоединить ловушку, охлаждаемую до —80°. На выходе из реактора содержание бутилена легко достигает 10%. Поскольку при этих условиях концентрация al-бутильных групп в реакторе незначительна, дальнейшей достройки бутильных групп до гексильных почти не происходит и в непрерывно конденсирующемся α-бутилене содержится только незначительное количество гексена. Это количество гексена состоит наполовину из *н*-α-гексена, остальное — 2-этилбутен-1 $(C_2H_5)_2C{=}CH_2$. Последний образуется посредством отщепления олефина из продукта присоединения триэтилалюминия к α-бутилену (ср. стр. 176). В аппаратуре, имеющей определенное количество триэтилалюминия и работающей по вышеописанному принципу, можно легко получать α-бутилен с многократным использованием загруженного триэтилалюминия. При этом в реактор периодически вводят триэтилалюминий в количестве, соответствующем количеству, уносимому с циркуляционными газами. Выход бутилена (в расчете на израсходованный этилен) составляет около 75%.

Преимущественное образование бутилена в данном случае определяется тем, что последний отводится по мере его возникновения. Но селективная управляемая димеризация этилена до бутилена может быть осуществлена и другим путем. Если принять температуру реакции достройки 100—120°, но при этом повысить давление этилена до 100 *ат* (в непрерывном процессе рекомендуется повышать давление только до 40 *ат*) и активировать триэтилалюминий коллоидальным никелем, то происходит образование алюминийбутильных групп. При этом скорость реакции достройки благодаря действию никеля не повышается, а протекает реакция вытеснения в соответствии с уравнением

$$C_4H_9al + C_2H_4 \longrightarrow C_2H_5al + C_4H_8,$$

и, таким образом, сочетание реакций достройки и вытеснения приводит к почти количественному и чисто каталитическому превращению этилена в α-бутилен [4, 9].

Для гладкого течения процесса требуется, чтобы:

а) равновесие реакции вытеснения было сдвинуто вправо (см. стр. 92)

$$C_4H_9al + C_2H_4 \rightleftarrows C_2H_5al + C_4H_8;$$

б) вытесненный α-бутилен при условиях опыта (110—120°) реагировал с триэтилалюминием в незначительной степени.

При температуре около 140° α-олефин быстро сдвигает равновесие реакции в левую сторону.

Поскольку бутилен очень легко отгоияется при слабом нагревании автоклава, практически можно получить любое количество α-бутилена, не применяя особой аппаратуры. Для этого в автоклав, который содержит триэтилалюминий, активированный коллоидальным никелем, нагнетают этилен, нагревают, отводят бутилен, опять нагнетают этилен и т. д.

Из двух серий опытов этого рода было сделано два важных наблюдения. В первой серии опытов с этиленом, очищенным насколько это было возможио в то время, был достигнут высокий выход α-бутнлена. Однако продолжительность реакции возрастала, очевидно, за счет загрязнений этилена. Позднее было установлено, что причиной этого является углекислота, которая в определенных условиях частично разрушает триэтилалюминий. Учитывая это, каждый следующий опыт проводился с меньшим количеством катализатора, чем предыдущий. Само собой разумеется, что после многократного повторения образование бутилеиа полностью прекращается.

После того как этилен был полностью очищен (нагреванием с расплавленным алюмотетраэтилнатрием под давлением) и время реакции стало почти постоянным (что было измерено по скорости падения давления), количество образующихся бутильных групп быстро уменьшалось, и после трех циклов продукт реакции состоял почти только из высших олефинов.

Таким образом, в первой серии опытов абсолютное количество катализатора быстро уменьшалось, но катализатор реакции вытеснения (Ni), очевидно, терялся в незначительной степени. Во второй серии, наоборот, количество триэтилалюминия как катализатора хотя и не изменялось, потери никеля были значительными. Только когда реакция вытеснения протекает во много раз быстрее (>10 раз), чем реакция достройки, можио получать высокий (>90%) выход бутилена. Если реакция вытеснения при уменьшении активности сокатализатора протекает медленнее, то в общем количество циклов вытеснения снижается больше, чем количество циклов достройки, и поэтому образуются олефины с бо́льшим молекуляриым весом, чем бутилен. Изменение поведения катализатора в ходе повторяющихся циклов стало заметным благодаря очистке этилена. При этом из этилена было удалено все, что мешало устойчивости сокатализатора. Лучший технический чистый этилен, употреблявшийся в то время, содержал наряду с другими примесями около 0,3% ацетилена. При очистке этилена по методу, использовавшемуся авторами, ацетилен удалялся, хотя его присутствие необходимо для получения активиого сокатализатора. Таким образом, стало ясно, что при димеризации

этилена в бутилен необходимо добавлять к катализатору незначительное количество (~1%) ацетиленовых углеводородов. Позже было доказано, что наиболее эффективной и удобной в употреблении добавкой является продажный фенилацетилен. Из существующего чистого этилена в присутствии незначительного количества ацетилена можно получать с помощью небольшого количества триэтилалюминия почти любое количество бутилена. Лучше всего, конечно, проводить непрерывный процесс. Для надежности необходимо брать 1% катализатора, ио можно и 0,5%. Далее в ходе исследований было установлено, что хотя ацетиленовые углеводороды и стабилизируют активность поверхности никеля для катализа реакции вытеснения, одновременно они активизируют и катализ перемещения двойной связи в цепи α-олефинов, вплоть до исчезновения их из реакционной смеси. К этому выводу пришли на основании того факта, что катализатор триэтилалюминий + коллоидальный никель + + ацетилен позволяет получать из этилена чистый α-бутилен без примеси β-бутилена и что при обработке очищенным этиленом высшего триалкилалюминия, полученного синтетически, в присутствии коллоидального никеля вначале всегда получаются продукты реакции, содержащие большое количество β-олефинов.

ПРЯМОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСШИХ α-ОЛЕФИНОВ ИЗ ЭТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ

В ходе исследования в упомянутой выше второй серии опытов (с особо очищенным этиленом, но без никеля) наряду с бутиленом в конечных продуктах реакции имелись в большом количестве по сравнению с основным продуктом реакции высшие α-олефины. Казалось, на этой основе можно было разработать метод получения таких олефинов. Для этого следовало найти способ ослабления активности сокатализатора и затем, устанавливая определенное соотношение между частотой циклов роста и вытеснения, получать смесь олефинов с заданным средним молекулярным весом. Были попытки практического применения этого предположения, но от них отказались, исходя из того, что точно устанавливать и поддерживать с помощью сокатализатора упомянутое соотиошение частот реакций достройки и вытеснения невозможно [4]. Поэтому средний состав олефинов продолжал бы изменяться.

Если ограничиться димеризацией этилена, то установить соотношение реакций проще, так как для нее необходимо, чтобы реакция вытеснеиия протекала со значительно большей скоростью, чем реакция достройки. Если скорость реакции вытеснения в 10, 100, 1000 и даже 10^6 раз больше скорости реакции

достройки, то выход бутилена увеличивается от 90% практически до 100%. Если начииать реакцию при высокой активности сокатализатора, то ее можно значительно снизить (также в присутствии ацетилена), прежде чем последняя окажет влияние иа выход бутилена. Следовательно, целеиаправленное получение высших α-олефинов из этилена следует проводить другим способом.

Открываются большие возможности, если в подобных опытах тщательно избегать всякого влияния сокатализатора на реакцию вытеснения. Однако определенное соотношение частот между реакциями роста и вытеснения устанавливается благодаря правильному выбору остальных условий. Кроме того, это соотношение необходимо поддерживать постоянным.

Единственно принимаемые во внимание переменные величины — давление, температура и время реакции. Как уже указывалось, самопроизвольное отщепление олефина от триалкилалюминия (первая стадия реакции — некатализируемое вытеснение) имеет больший температурный коэффициент, чем реакция достройки, поэтому при температурах около 200° высшие алюминийтриалкилы практически больше не образуются, и получаются наряду с триэтилалюминием и олефины. Названная область температур является уже оптимальной для каталитической димеризации α-олефинов (см. стр. 169), вследствие чего возникают трудиости при получении чистых α-олефиков указанным способом. Все же такой ход реакции возможен. Он даже был, как уже описано ранее [7, 8, 10], исходным пунктом для открытия реакций достройки и вытеснения. Чтобы полимеризовать этим способом этилен, в прииципе не требуется ничего, кроме нагревания его примерно до 200° при повышенном давлении в автоклаве с триалкилалюминием, его эфиратами, алюмогидридом лития или с алюмотетраэтиллитием (в эфире). Этот вид каталитической полимеризации этилена здесь подробно не описывается, так как он, хотя и давно известен, еще далеко не совершенен. К этому следует вернуться после окончания ведущихся исследоваиий.

Следует, однако, заметить, что олефины, полученные исключительно по циклу

$$C_2H_5al + (n-1)\,C_2H_4 \longrightarrow C_2H_5(C_2H_4)_{n-1}\,al$$

$$C_2H_5(C_2H_4)_{n-1}\,al \longrightarrow alH + C_2H_5(C_2H_4)_{n-2}CH{=}CH_2 \text{ или } (C_2H_4)_n$$

$$alH + C_2H_4 \longrightarrow C_2H_5al$$

$$nC_2H_4 \longrightarrow (C_2H_4)_n$$

должны различаться размерами своих молекул гораздо меньше, чем продукты достройки. Поэтому одностадийный метод

предпочитают двустадийному (который будет далее рассмотрен) в том случае, если (как это чаще всего бывает) хотят избежать очень большой разницы в величинах молекулярного веса (см. стр. 247) *.

ЦЕЛЕНАПРАВЛЕННОЕ ПОЛУЧЕНИЕ α-ОЛЕФИНОВ ДВУСТАДИЙНЫМ СПОСОБОМ

Двустадийный метод, принцип которого уже давно известен [4, 6], разработан более совершенио, чем непосредственное каталитическое получение α-олефинов из этилена. Он состоит в том, что реакции достройки и вытесиения проводят отдельно друг от друга, т. е. вначале проводят реакцию между высшими алюминийтриалкилами и этиленом под давлением в отсутствии каких бы то ни было следов сокатализатора (при этом не трудно регулировать получение углеводородов заданного среднего молекулярного веса) и только тогда отделяют олефин в свободном состоянии, регенерируя алюминийорганическое соединение, которое применялось в иачале реакции. Но это еще не все [до этой стадии метод уже описан (см. стр. 167); им предусматривается разложение триалкилалюминия]. Кроме того, олефины должны быть отделены от алюминийтриалкилов, которые снова вводятся в реакцию достройки. Как раз здесь-то и возникают трудности.

а) Комбинированный способ с некаталитическим вытеснением

Простейший путь получения α-олефинов, который был установлен в процессе работы, состоит в том, что продукт реакции достройки обрабатывают по способу, описанному на стр. 92, током газообразного олефина с низким молекулярным весом при 150—180°. Для синтеза α-олефинов с четным числом углеродных атомов пригодны этилен и α-бутилен (последний имеет ряд преимуществ). Однако для регенерации трипропилалюминия (нечетный ряд) требуется пропилен. Согласно проведенным опытам, в качестве продуктов реакции достройки надежно получаются все олефины до нонена включительно. Децен получается не всегда (опыт с продуктом реакции достройки иечетного ряда показал, что он содержит незначительное количество децилалюминиевых

---

* Прежние мои рассуждения [4, 6] основаны на недопустимом упрощении, что и в этом случае также должно быть распределение с ясно выраженным максимумом. Здесь максимум дан только для весовых процентов. Он очень растяиутый. Для трех циклов достройки на один цикл вытеснения в среднем распределение первых членов ряда: C_4 10,0; C_6 10,5; C_{10} 9,8 вес.%. Половина максимального значения достигается при C_{18}—C_{20}, а C_{30} показывает еще 1,7%. — *Прим. Циглера К.*

групп), ундецен получается с плохим выходом, а додецен (тридодецилалюминий исследовался как таковой) практически даже не образуется. Этот способ приемлем как часть стадии α-олефинового синтеза только для переработки низших триалкилалюминиевых соединений. При этом легко удается полная регенерация алюминийтриалкилов. Они остаются или почти полностью (трибутилалюминий), или частично (трипропилалюминий), или перегоняются (триэтилалюминий) с вытесненным олефином. Отделение олефина от примеси триалкилалюминия осуществляется дистилляцией в вакууме.

Однако эта операция не может быть практически осуществлена в ряде случаев, а именно при отделении алюминийтриалкилов от α-олефинов, имеющих число углеродных атомов от C_{10} до C_{20}. Здесь обработка газообразным низшим олефином при нагревании ведется не для синтеза олефинов, а совсем по другой причине. Алюминийтриалкилы при окислении могут быть переведены в алкоголяты и дальше в первичные спирты [5, 11]. При этом органический алюминий теряется. В продуктах реакции, имеющих довольно большое различие в числе углеродных атомов, не следует подвергать окислению компоненты с низким числом углеродных атомов, а можно предварительно отделить соответствующие алюминийорганические соединения указанным выше способом. Если отделенная часть алюминиевых соединений представляет собой трипропилалюминий (вытеснение пропиленом; у триэтилалюминия вытеснение происходит труднее), то можно алюминий (описанным на стр. 92 способом) снова ввести в свободные олефины с низким числом углеродных атомов, таким образом возвратив полученный продукт для реакции достройки. Это возможное «антистатистическое» управление синтезом жирных спиртов в настоящее время осуществляется довольно легко.

Однако в связи с этим возникает вопрос: если пропускать через нагретый алкилалюминий с высоким числом углеродных атомов ток газообразного низшего олефина, то хотя соответствующий высший олефин и может отщепиться, будет ли он присутствовать в известной, хотя бы малой, концентрации в свободном состоянии. В этом случае он может присоединяться к триалкилалюминию, причем образуется разветвленный углеродный остаток с удвоенным числом углеродных атомов, вследствие чего теряется часть ожидаемого продукта. Для того чтобы установить, в какой степени имеет место это осложнение, через тридодецилалюминий (молярное соотношение 30 : 1) продували пропилен в течение 2 час. при 150°. Хотя остаток после этого и не содержал свободного олефина, исследование продуктов гидролиза показало, что образовалось 9% продукта с C_{24}. Эти результаты, хотя и не очень хорошие, приемлемы.

б) Комбинированный способ реакции вытеснения, катализируемой никелем

Используя реакцию вытеснения, катализируемую коллоидальным никелем, целесообразно получать олефины в присутствии небольших количеств ацетилена, согласно способу, описанному на стр. 168. Из этилена можно получить олефины, не содержащие примесей алюминийорганических соединений, кроме триэтилалюминия, и имеющие число углеродных атомов больше двух. При этом этилен не следует применять в большом избытке. После охлаждения и спуска избыточного давления содержание этилена в реакционной смеси должно быть незначительным. При работе с пропиленом и α-бутиленом хорошее превращение достигается только с большим избытком жидкого олефина. Добавка фенилацетилена часто не является безусловно необходимой, так как α-олефины могут быть получены и без нее. Но в этом случае равновесие реакции вытеснения совсем в иной степени чувствительно по отношению к удалению вытесняемого олефина (ср. стр. 94). Поэтому вначале работали только со смесями, полученными по реакции вытеснения этиленом и содержащими триэтилалюминий.

Если температура кипения олефина не очень высока и никель больше не обладает высокой активностью, то удается перегнать почти все его количество (в высоком вакууме при температуре выше 85°), кроме небольшого остатка, содержащего никель. Однако в большинстве случаев при этом происходит более или менее заметная реакция обратного вытеснения. Если в вакууме не имеется больше избыточного этилена, то никель катализирует процесс отщепления этилена и возможна реакция в обратном направлении

$$C_2H_5al + R{-}CH{=}CH_2 \longrightarrow C_2H_4 + R{-}CH_2{-}CH_2al.$$

Поэтому при перегонке большая часть высших триалкилалюминиевых соединений остается. Загружать непосредственно всю смесь реагентов, участвующих в реакции вытеснения, для реакции достройки с этиленом недопустимо, так как триэтилалюминий в присутствии никеля образует только α-бутилен. К тому же освобождающийся олефин, полученный при проведении реакции на этой смеси, теряется, так как имеют место сдвиг двойной связи и димеризация. Следующим шагом в развитии этого способа был опыт, при котором продукты реакции достройки стекали вниз в колонне, наполненной твердым контактом (никель на пемзе) при давлении этилена 60—100 *ат*. В этом случае

бесцветный или слегка желтоватый продукт реакции, содержащий при правильном течении процесса на один атом алюминия три двойные связи, был настолько не активен по отношению к реакции вытеснения, что мог быть перегнан в вакууме. При этом легко удается отделение от триэтилалюминия всех α-олефинов вплоть до C_9. Напротив, олефины с числом углеродных атомов C_{10}—C_{12} остаются в смеси с триэтилалюминием, а олефины с числом углеродных атомов больше, чем C_{12}, опять могут быть отделены от триэтилалюминия. Поэтому можно предположить, что триэтилалюминий вместе с примесью олефинов при повторной обработке этиленом образует высшие триалкилалюминиевые соединения. В этом случае реакционная смесь должна быть освобождена с помощью перегонки от олефинов, имеющих 10—12 углеродных атомов до подачи в колонну для реакции вытеснения. Однако известно, что высокое начальное содержание олефинов мешает при реакции достройки. Поэтому триэтилалюминий, прежде чем применять его для реакции достройки, должен быть отделен от примеси олефинов. Это можно сделать при помощи комплекса с фтористым калием.

Нагревают смесь триэтилалюминия и олефина с комплексом 1 : 1 из фтористого калия и триэтилалюминия. При этом образуется комплекс 1 : 2, от которого олефины можно легко отогнать под вакуумом при 105°. Затем комплекс 1 : 2 вновь расщепляют в вакууме при 160—180° получением комплекса 1 : 1 и триэтилалюминия. Конечно, преимущество этого метода можно полностью использовать только в большой серии опытов, особенно при непрерывных процессах, так как для отделения триэтилалюминия в виде комплекса с фтористым калием применяется такое же количество самого триэтилалюминия, какое циркулирует в системе. Можно смесь олефина с триэтилалюминием перемешивать также с 0,5 моля фтористого калия [на 1 моль $Al(C_2H_5)_3$] и затем отгонять олефин. Но тогда при окончательном термическом расщеплении вследствие высокой устойчивости комплекса 1 : 1 обратно получают только половину взятого количества триэтилалюминия (комплекс фтористого натрия для этого разделения не годится).

Но хотя эта модификация способа и дает удовлетворительные результаты, она не годится для действительно быстрого выделения α-олефинов. Твердый никелевый контакт довольно быстро становится неактивным, и поэтому его следует снова обновлять. Вероятно, возможна его регенерация, однако, по исследованиям, она должна была бы очень часто повторяться. Поэтому этот способ подробнее не разрабатывали, так как в то время появились другие, более перспективные возможности решения этого вопроса.

в) Возможности реакции достройки с участием и без участия никелевого сокатализатора

1. Алкокси- или арилоксиалюминийдиалкилы как вспомогательные средства

Если в качестве источника для реакции достройки используются алкильные группы, связанные с алюминием, не самого триэтилалюминия, а алкокси- или арилоксиалюминийдиалкилов по способу, описанному на стр. 208, а катализатором служит только небольшое количество чистого триэтилалюминия, то получается продукт реакции, который поддастся обработке значительно легче, чем ранее описанные высшие алюминийтриалкилы, полученные из триэтил- или трипропилалюминия и этилена.

Прежде всего здесь также можно применять в качестве катализатора реакции вытеснения следы высокоактивного коллоидального никеля. Поэтому необходимость проведения неудовлетворительной реакции с твердым никелевым контактом отпадает, т. е. реакцию проводят иначе, чем проводили ее с прежними смесями алюминийтриалкила и олефина. Для того чтобы сделать никель неактивным, только незначительное количество чистого триалкилалюминия переводят в R_2AlX (см. стр. 209). Для этого пригодны добавки AlX_3, $RAlX_2$, а также HX только в несколько большем количестве, чем требуется для AlR_3. После этого без ущерба можно удалить избыток олефина (пропилена или α-бутилена), которым вытесняется высший α-олефин из триалкилалюминия. Смещение равновесия в уравнении, описанном на стр. 94, больше не имеет места. Кроме того, становится возможной перегонка всех смесей олефинов, содержащих никель, с соединениями типа $(C_2H_5)_2AlX$, $(C_3H_7)_2AlX$ или $(C_4H_9)_2AlX$ без какого бы то ни было риска течения реакции в обратном направлении.

При перегонке проявляется последнее преимущество новой модификации способа: температуры кипения триэтил-, трипропил- и трибутилалюминия известны. Определенные олефины неизбежно перегоняются вместе с ними; так, например, олефины C_{10}—C_{12} перегоняются вместе с триэтилалюминием. На температуру кипения $(C_2H_5)_2AlX$ и т. п. можно влиять посредством подходящего выбора остатка X. Его подбирают с таким расчетом, чтобы температура кипения полученного соединения была высокой. И тогда практически все олефины можно отделить от органических соединений алюминия. Отделение с помощью комплексов с фтористым калием здесь также оказалось ненужным.

На рис. 1 показано, как протекает в таком случае перегонка и что алюминийорганические соединения остаются полностью в кубовом остатке. Этот опыт соответствует переходу от нечетного

к четному ряду, т. е. синтез проведен с пропилалюминиевыми соединениями, а вытеснение — с этиленом. Незначительное количество олефинов с четным числом углеродных атомов возникает (как объяснено на стр. 165) вследствие вытеснения олефина во время прохождения реакции достройки. Здесь X — остаток асимметричного *о*-ксиленола — $OC_6H_3(CH_3)_2$. Аналогичные результаты получаются, если $X = -OC_4H_9(n)$, $-OC_8H_{17}$ (из 2-этилгексанола) и $-OC_6H_5$. При этом олефины до C_{13} или C_{14}, C_{16} и C_{15}

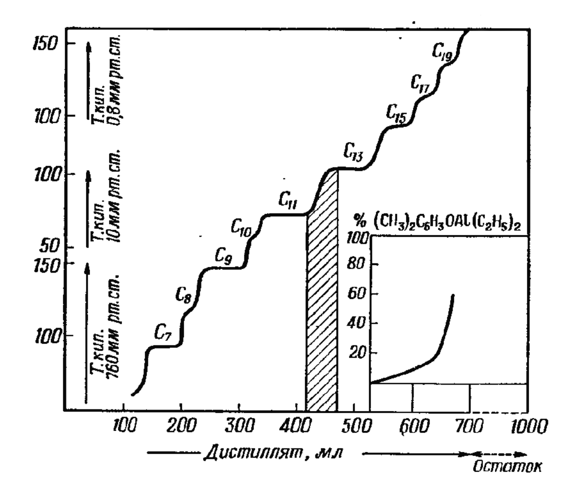


Рис. 1. Разделение α-олефинов и 3,4-диметилфеноксидиэтилалюминия. Область температур кипения $Al(C_2H_5)_3$ заштрихована. Кривая справа внизу показывает содержание $(CH_3)_2C_6H_3OAl(C_2H_5)_2$ в соответствующих фракциях на основной кривой.

перегоняются без заметных примесей органических соединений алюминия.

В дальнейшем такие эксперименты показали, что при перегонке коллоидальный никель коагулирует и может быть отделен от алюминийорганических соединений путем фильтрации. R_2AlX вновь пригоден к употреблению, в большинстве случаев даже без повторной перегонки, поэтому его отделить нетрудно. После новой добавки незначительного количества триалкилалюминия можно начинать новую реакцию достройки; это незначительное количество триалкилалюминия быстро расходуется. Однако поскольку при непрерывном процессе известные потери неизбежны, любое активирование может служить необходимым пополнением алюминийорганического материала.

2. Диалкилалюминийхлорид как вспомогательное средство

Диалкилалюминийхлориды вначале казались мало приемлемыми для синтеза α-олефинов, так как в результате реакций достройки и вытеснения образуются смеси α-олефинов, включая низший член этого ряда, температура кипения которого определенная и не может быть изменена по желанию, как это имело место у соединений типа R_2AlOR. Полного отделения олефина от диалкилалюминийхлорида можно добиться с помощью добавки хлористого калия. Если обрабатывать продукты реакции вытеснения и дезактивации триалкилалюминиевого катализатора хлористым калием, взятым в количестве, эквивалентном содержанию хлорида, то смесь разделяется на два слоя: нижний слой представляет собой $K[AlR_2Cl_2]$ и верхний слой — олефин. При этом основное количество коллоидального никеля переходит в олефиновый слой и вместе с ним отделяется от нижнего слоя. Так как по ориентировочным опытам расщепление этой комплексной соли идет с трудом, то отделение диалкилалюминийхлорида таким способом имеет смысл только тогда, когда комплексную соль можно вновь применять для реакции достройки. Поэтому было исследовано, можно ли комплекс диалкилалюминийхлорида с хлористым калием и добавкой небольшого количества триалкилалюминия снова использовать для проведения реакции достройки. Это оказалось возможным, но требовало условий, при которых проведение реакций достройки затруднено из-за возможных побочных реакций. Эти опыты следует ставить со свежей, еще свободной от никеля комплексной солью, так как даже незначительное содержание остаточного никеля в комплексе, полученном в ходе отделения олефина, препятствует реакции достройки.

Предварительные опыты показали, что отделенная комплексная соль может также вступать в реакцию достройки. В ней содержание никеля так мало и никель уже настолько неактивен, что он мало мешает (вследствие преждевременного вытеснения) во время реакции достройки. Дальнейшие опыты в этом направлении не проводились, так как были найдены другие возможности для подхода к удовлетворительному решению общей проблемы. Проводившиеся ранее опыты по расщеплению комплекса хлористого калия и диалкилалюминийхлорида были вновь возобновлены и при этом показали, как было уже описано на стр. 66, что термическое расщепление этого комплекса в вакууме протекает в незначительной степени с образованием свободного диалкилалюминийхлорида и в большей степени в направлении диспропорционирования согласно уравнению:

$$2K[AlR_2Cl_2] \longrightarrow KCl + K[AlRCl_3] + AlR_3.$$

Отсюда можно сделать вывод, что реакция достройки катализируется не только небольшим количеством триалкилалюминия, т. е. для реакции достройки необходимо значительное количество триалкилалюминия и небольшое — диалкилалюминийхлорида, и поэтому в итоге никакого различия в степени достройки обоих видов органических алюминиевых соединений не наблюдается. Чтобы это было понятно, нужно пронаблюдать еще раз полный реакционный цикл синтеза олефина.

При этом исходят не из триалкилалюминия, а из диалкилалюминийхлорида, который можно получать из триалкилалюминия (особенно если алкильный радикал содержит больше двух углеродных атомов) и хлористого алюминия, и превращают его в комплекс $K[AlR_2Cl_2]$. При диспропорционировании этого комплекса образуются остаток А и дистиллят Б. При этом диспропорционирование нецелесообразно доводить до такой степени, чтобы остаток состоял только из KCl и $K(AlRCl_3)$, так как эта смесь в зависимости от характера алкильного остатка R представляет собой или твердую кристаллическую массу, или имеет очень вязкую консистенцию. Кроме того, при проведении диспропорционирования в течение длительного времени наступает разложение с потерей весьма ценного металлорганического компонента. Диспропорционирование проводят настолько, чтобы остаток (несмотря на наличие в нем свободного KCl) еще был жидким и им удобно было бы пользоваться. Полученный таким образом остаток А $(KCl + K[AlRCl_3] + K[AlR_2Cl_2])$ оставляют стоять (без доступа воздуха).

Дистиллят состоит приблизительно на $^2/_3$ из триалкилалюминия и на $^1/_3$ из диалкилалюминийхлорида. Он достраивается этиленом, затем смесь активируют коллоидальным никелем и обычным образом проводят реакцию с этиленом, пропиленом или бутиленом. Если теперь полученную смесь из высших олефинов и алюминийорганических соединений, содержащих радикалы с небольшим числом углеродных атомов, смешать с остатком А, то, несмотря на наличие в системе полученных ранее олефинов, возвращаются снова к исходному состоянию продукта. Весь алюминий находится в форме $K[Al(C_2H_5)_2Cl_2]$. При разделении продуктов комплекс отделяется как нижний слой, еще содержащий незначительное количество никеля. Олефины вместе с основной частью никеля находятся в верхнем слое. После разделения комплекс вновь употребляют для нового диспропорционирования и вся операция повторяется сначала. Так как диспропорционирование происходит при перегонке, то для реакции достройки получают продукт, уже полностью свободный от никеля.

Разумеется, при проведении реакции достройки также можно исходить из чистого алюминийтриалкила. В этом случае после проведения реакции вытеснения необходимо добавить эквивалентное количество алкилалюминийдихлорида и хлористого калия и применять диспропорционирование только лишь после первого цикла реакции достройки. Если вначале производится диспропорционирование, то целесообразнее работать не с максимальным использованием вещества при диспропорционировании, поскольку остаток А автоматически является точным эквивалентом для окончательно необходимого дезактивирования чистого триалкилалюминия. Если же реакцию начинают с триалкилалюминием, то при неполном диспропорционировании при первом цикле реакции достройки имеется в распоряжении заметно меньшее количество алюминийорганических соединений. В следующих циклах это количество остается постоянным.

Одним из вариантов этого процесса является замена (целесообразнее частичная) хлоридного комплекса на соответствующий бромидный комплекс. Соль $K[AlR_2Br_2]$, которая образуется только в том случае, если R имеет небольшое число углеродных атомов, расщепляется значительно легче, чем чисто хлоридные комплексы. Однако в данном случае процесс диспропорционирования протекает в меньшей степени, а преобладает простое разложение комплекса на компоненты (ср. стр. 67). Остаток, полученный в результате разложения, содержит в основном бромистый калий. Если часть хлора заменить бромом с образованием соединения общего состава $K[AlR_2BrCl]$, то отгоняемый диалкилалюминийгалогенид практически представляет собой только хлорид. Термическое разложение облегчается, диспропорционирование по сравнению с диспропорционированием чистого хлоридного комплекса уменьшается, однако этого вполне достаточно, чтобы гарантировать энергичную реакцию дистиллята с этиленом. Кроме того, преимущество данного варианта заключается в облегчении процесса расщепления, в результате которого лишь незначительная часть алкильных групп остается в остатке. Так, для 1 «моля» C_2H_5al-группы, т. е. для $^1/_3$ моля $Al(C_2H_5)_3$ или $^1/_2$ моля $Al(C_2H_5)_2X$, в дистилляте необходимо присутствие 67 *г* KCl и 108 *г* $(C_2H_5)_2AlCl$ или 72 *г* KBr и только 72 *г* $(C_2H_5)_2AlCl$. Опыт с комплексом хлористого калия оказался менее удачным, когда из практических целей диспропорционирующее расщепление проводили не до конца. Преимуществом применения бромистого калия является уменьшение содержания активного триалкилалюминия в дистилляте (от 50 до 20%).

Взаимная растворимость нижнего и верхнего слоев в присутствии бромидного комплекса практически не изменяется и на отделение олефина от алюминийорганического соединения замена хлоридного комплекса на бромидный не влияет. Это справедливо также при использовании в реакции вытеснения пропилена и α-бутилена. Опыты, описанные здесь, позволяют решить

задачу получения α-олефинов с прямой цепью из этилена. Вместе с реакцией, которая была описана в предыдущих сообщениях она открывает также конкретную возможность для осуществления «антистатистического» протекания процесса (т. е. сужения частотной функции распределения), который в принципе уже был известен 5 лет назад, но тогда считался утопией [4].

После этого сообщения можно легко добиться известного сужения кривой распределения, если не выделять олефины на пути

Этилен ⟶ Триэтилалюминий ⟶ Реакция достройки ⟶ Олефин,

а ввести в качестве промежуточной стадии гладкую каталитическую димеризацию этилена в бутилен-1 и идти по пути

Этилен ⟶ α-Бутилен ⟶ Трибутилалюминий ⟶
⟶ Реакция достройки ⟶ Олефин.

В этом случае для получения того же олефина менее необходима стадия достройки, благодаря тому что распределение уже само по себе более узкое.

Такими же исследованиями 22 года тому назад занимались Холл и Нэш [12]. Они установили, что этилен под давлением и при нагревании до 250° с этилалюминийсесквихлоридом или с диэтилалюминийхлоридом превращается в высшие олефины. Получены ли чистые α-олефины с прямой цепью или они содержат олефины типа $R_2C{=}CH_2$, определенно не сказано. Температуры кипения α-олефинов с прямой и разветвленной цепями с равным числом атомов углерода обычно так близки, что эти олефины отличить друг от друга путем перегонки очень трудно. В этом заблуждались в течение 10 лет после начала работ и авторы настоящей статьи. Холл и Нэш могли судить о природе продуктов реакции только по кривым кипения. Такого вспомогательного средства, как инфракрасный спектральный анализ, в их распоряжении еще не было. Все же данная работа имеет вполне определенную связь с работами Холла и Нэша.

Исходный продукт в данной работе был совсем другим (исходили из гидрида алюминия и его способности к присоединению этилена), так как вначале казалось, что алкилалюминийгалогениды не приобретут надлежащего значения. Однако это не так, и в известном смысле это было возвращением к старой работе Холла и Нэша, которые не предполагали в то время, какое огромное значение может приобрести их работа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для опытов применялся этилен различного качества.

1) До 1953 г. применялся лучший в то время технический этилен. Он содержал, как было определено позднее, 0,1% CO_2 и 0,5% ацетилена («этилен технический»).

2) После этого регулярно пользовались промышленным, высокоочищенным этиленом, способ очистки которого был неизвестен. Такой этилен применялся для полимеризации при низком давлении. Из производственного хранилища, где он сначала находился под низким давлением, этилен с помощью мембранного компрессора нагнетали в стальные баллоны, так что всякое загрязнение остатками смазочного масла исключалось («этилен для полиэтилена»).

3) Иногда пользовались высокоочищенным этиленом, который очищали дополнительно в лабораторных условиях («этилен очищенный»).

Очистку этилена проводят при помощи алюмотетраэтилнатрия, который получают в сосуде емкостью 4 *л* с мешалкой, нагревая в атмосфере азота 1400 *г* (12,3 моля) триэтилалюминия до 140° (в жидкости) и затем через боковой отвод во встречном токе азота по частям загружая 310 *г* (13,5 *г-ат*) натрия. При каждом добавлении очередной порции натрия температура повышается. Температуру поддерживают с помощью охлаждения около 140° (целесообразно обдувать воздухом). Осажденный алюминий образует с избытком металлического натрия густую массу, с которой в атмосфере азота можно легко слить горячий алюмотетраэтилнатрий с помощью обогреваемой медной трубки. При охлаждении комплекс застывает.

Для очистки больших количеств этилена во вращающийся автоклав емкостью 30 *л* загружали 2 *кг* алюмотетраэтилнатрия и 500 *г* хорошо высушенного фтористого натрия. Затем нагнетали туда 5—6 *кг* сырого этилена и нагревали при вращении автоклава до 120—130° в течение 5—6 час. Для безопасности рекомендуется добавка фтористого натрия. Он должен связывать иногда освобождающийся триэтилалюминий, при взаимодействии которого с этиленом под давлением возможны сильные взрывы. После охлаждения хранилищем этилена служит непосредственно сам автоклав или очищенный этилен передавливают при температуре автоклава 80—100° в запасные баллоны, которые целесообразно охлаждать льдом или водой. Загрузка автоклава в зависимости от степени очистки этилена может быть использована для таких операций очистки 5—15 раз.

Димеризация этилена при нормальном давлении в присутствии только триэтилалюминия (Вильке)

В реакционном сосуде циркуляционной системы, изображенной на рис. 7 (см. гл. VII, стр. 109), в которой только круглая капельная воронка вверху заменена обратным холодильником, нагревают триэтилалюминий. Затем с помощью циркуляционного насоса (для гарантии перед непосредственно

действующим небольшим мембранным компрессором поставлен рессивер для этилена) пропускают ток чистого этилена. Газ, выходящий из реактора, освобождается в холодильнике K_3, охлажденном до 10—20°, от конденсирующихся здесь триэтилалюминия и высших олефинов. Время от времени триэтилалюминий и олефины сливают из приемника и разделяют их путем разгонки. Кипящий выше триэтилалюминий загружают обратно в реактор. В двух следующих холодильниках K_1 и K_2, охлаждаемых твердой углекислотой, конденсируются бутилен и высшие олефины из непрореагировавшего этилена. Этилен, не вступивший в реакцию, вновь с помощью насоса пропускается через триэтилалюминий. Расход этилена пополняют из запасного баллона при помощи циркуляционного насоса. На входе этилена включена промывалка с пористым стеклянным фильтром, заполненная триэтилалюминием. Ток газа, выходящего из запасного баллона, измеряется ротаметром, а газ, не вступивший в реакцию, выводится через газовые часы. Легко удается регулировать ток газа так, что теряется только незначительное количество этилена. Расход этилена определяется по разности количеств вводимого и выводимого газов (по ротаметру и газовым часам). После опыта, длившегося 60 час., получены следующие результаты: 228 *г* (2 моля) триэтилалюминия, нагретые на 160° (высота слоя продукта в реакторе достигает 15—16 *см*), реагируют с этиленом при скорости газа у входа в реактор 45—50 *л/час* (и т. д.). При однократном проходе конверсия этилена достигает ~20%, т. е. поглощается 10—11 *л* (н. т. д.) этилена в 1 час. При этом газ, выходящий из реактора, содержит около 90 об.% этилена.

Около 75% прореагировавшего этилена образуют чистый бутилен-1, в то время как остальные 25% израсходованы на образование высших олефинов, за счет чего объем жидкого катализатора возрастает.

Таким образом, в реакцию вступает всего 750 *г* этилена. В табл. 1 приведены результаты опыта.

Таблица 1

	Бутен-1	Высшие олефины	Увеличение количества катализатора [a]	Потери
Количество, *г*	555	134	48,5	12
Количество, %	74	17,9	6,5	1,6

[a] Используемый этилен не был тщательно очищен. При тщательной очистке этилена увеличение количества катализатора было бы значительно меньшим или его могло совсем и не быть.

Высшие олефины имели следующий состав (в скобках указаны первичные процессы при образовании олефина):

	Состав, %
2-Этилбутен-1 (C_2H_5 al + CH_3—CH_2—CH=CH_2)	43,6
н-Гексен-1 (C_4H_9 al + C_2H_4 или C_2H_5 al + $2C_2H_4$)	32,0
2-Этилгексен-1 (C_4H_9 al + CH_3—CH_2—CH=CH_2)	12,2
н-Октен-1 (C_6H_{13} al + C_2H_4 или C_2H_5 al + $3C_2H_4$)	6,5
Олефины > C_8	5,7

Состав высших олефинов был установлен с помощью аналитически точной разгонки после гидрирования олефинов до парафинов. Парафины с прямой и разветвленной цепями, но с равным количеством углеродных атомов разделяются легко. О положении двойных связей исходных олефинов можно судить по аналогии.

Димеризация этилена под давлением в присутствии триэтилалюминия и коллоидального никеля

Опыты, проводившиеся в автоклаве (Хольцкамп, Вильке)

В автоклав, заполненный азотом, загружали (через отверстие в крышке, ср. стр. 111) триэтилалюминий, смешанный с ацетилацетонатом никеля. Затем автоклав закрывали и нагнетали этилен. После этого смесь нагревали до 100—115°, при этом давление (при выбранном количестве этилена) повышалось до 150—160 *ат* и начиналась реакция. Скорость падения давления определяет необходимое время реакции. При 70 *ат* опыт прекращали, автоклав охлаждали до 60—70°, а затем удаляли газы через ловушку, охлажденную до —80°, в газометр. Опыт с оставшимся в автоклаве триэтилалюминием повторяли многократно. Для каждой новой серии подобных опытов обновляется только триэтилалюминий.

Опыты с «техническим этиленом». Опыт 1. В автоклав емкостью 500 *мл* загружали 17,4 *г* триэтилалюминия, 74 *г* этилена, 400 *мг* ацетилацетоната никеля; необходимое время 5,5 часа; израсходовано 55 *г* (74,3%) этилена, получено 49,5 *г* α-бутилена (превращение этилена на 90%). Опыт 2. Необходимое время реакции 18 час.; прореагировало 44,5 (60%) этилена, получено 42,5 *г* α-бутилена (превращение этилена на 95,5%).

Опыты с «очищенным этиленом». В автоклав емкостью 200 *мл* загружали 7 *г* триэтилалюминия, 100 *мг* ацетилацетоната никеля, температура реакции 105—110°. Этими опытами установлено, что степень превращения зависит от времени реакции (табл. 2).

Количество алюминийорганических соединений в автоклаве остается постоянным. Однако выход бутилена значительно снижается.

Таблица 2

Продолжительность реакции, часы	Количество этилена		Степень превращения, %	Количество полученного α-бутилена	
	исходное, л	использованное, л		г	%
3	30	14	46,5	12,5	89
5	35	29	82,5	12,2	42
$5^1/_2$	34	21,5	62,5	4,3	20
5	39	25	63,5	3,75	15

Опыты с «очищенным этиленом» + 1% ацетилена. 0,1 *г* ацетилацетоната никеля растворяют в 40 *мл* ксилола и затем смешивают с 10 *мл* триэтилалюминия. Начало реакции сопровождается значительным саморазогреванием и появлением темного окрашивания. Полученную смесь загружают в автоклав емкостью 200 *мл*, а затем нагнетают 35—40 *г* очищенного этилена, который предварительно смешивают с 1% ацетилена. Автоклав нагревают до 100—110° и дальше поступают так же, как и в двух других сериях опытов. В каждом опыте синтез длится 4—6 час., причем давление падает от 130 до 50 *ат*. Скорость реакции остается постоянной, т. е. триалкилалюминий полностью остается в автоклаве. Было поставлено 25 опытов, и при среднем превращении этилена на 70% получено 85—90% бутена-1, считая на израсходованный этилен, т. е. при загрузке только 10 *мл* триэтилалюминия получено в конечном счете 770 *г* бутена-1.

Подобные опыты протекают еще лучше, если катализатор готовят следующим образом: 0,1 *г* ацетилацетоната никеля растворяют в 40 *мл* ксилола, смешивают с 1,5—2 *мл* фенилацетилена, после чего медленно прикапывают 10 *мл* триэтилалюминия. После сильного разогревания раствор приобретает оранжево-оливковое окрашивание.

Используя катализатор при работе с очищенным этиленом, при многократном повторении опыта выход бутилена-1 был повышен до 95—100%. Активность катализатора при этом заметно не снижалась. Этот же катализатор был применен для следующих укрупненных непрерывных опытов, принцип проведения которых уже был описан ранее [4, 6].

Непрерывный процесс (Вильке)

Для этого процесса использовалась установка непрерывного действия (рис. 2). Реактор *1* представляет собой автоклав емкостью 2 *л*, снабженный магнитной мешалкой. В него при помощи небольшого жидкостного насоса высокого давления *2* можно нагнетать раствор катализатора из запасного сосуда *3*. Этилен («для полиэтилена») поступает в автоклав из стального баллона через редукционный вентиль *4*, установленный на 40 *ат*. Реактор нагревают до 105°, заполняют этиленом под давлением

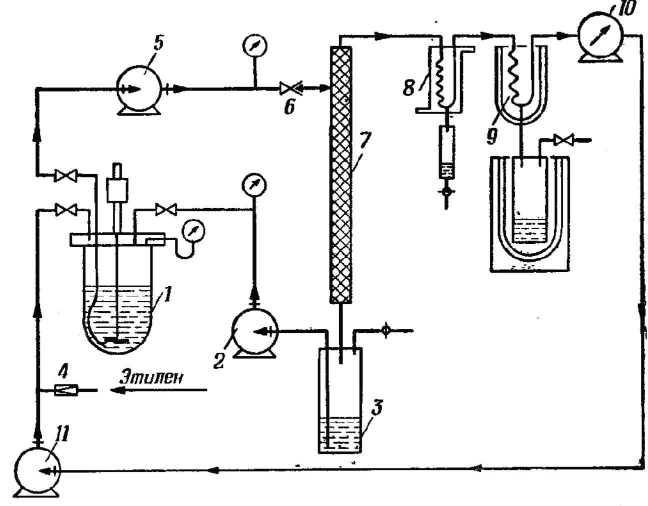


Рис. 2. Установка непрерывного действия для димеризации этилена под давлением.

40 *ат*, нагнетают раствор катализатора, оставляя небольшое количество его в запасном сосуде, и ведут реакцию (при этом этилен автоматически добавляется в реактор через редукционный вентиль). Спустя 2 час. 15 мин. соотношение олефинов $C_2:C_4$ в жидкой фазе содержимого автоклава равно 1:1,5, что соответствует 55—60% превращения этилена. После этого непрерывно начинают отбирать из реактора около 600 *мл* жидкости в час (точное регулирование см. ниже). Так как через игольчатый вентиль это удается плохо, отбор жидкости проводят с помощью небольшого насоса *5*, который на входе имеет полное давление автоклава 40 *ат*, а на выходе через дроссельный вентиль *6*, установленный на 100 *ат*, дросселирует жидкость в колонну *7*, нагретую на 60—80°. При этом этилен и бутилен-1 отделяются. Катализатор сливают обратно в запасную емкость.

Меняя ход поршня насоса *5*, можно легко установить определенную скорость отбора жидкости. Дросселированный газ проходит через холодильник *8* (0°) и холодильник глубокого охлаждения *9* (от —70 до —80°) и затем через газовые часы *10* обратно к компрессору *11*, который вновь нагнетает этилен при давлении 40 *ат*. Полученный бутилен можно из холодильника *9* спускать в охлаждаемую запасную емкость. Насос регулируют так, чтобы в сосуде *3* имелось постоянно около 50 *мл* жидкости. Абсолютная скорость удаления жидкости выбрана с таким расчетом, чтобы в автоклаве оставалось вышеуказанное соотношение 1 : 1,5. Это легко определять, сопоставляя показания газовых часов *10* с образующимся в каждый час количеством жидкого бутилена.

В среднем образуется 60 *г* α-бутилена в 1 час при превращении этилена на 60%. С целью сохранения активности катализатора после работы в течение 25 час. добавляют 25 *мл* вышеописанного раствора сокатализатора из запасного сосуда *3*.

За 100 час. работы было получено 5,9 *кг* жидкого конденсата, в котором содержание α-бутилена составляло 91%. В этом случае катализатор-раствор имел объем 1350 *мл* вместо исходного $1200 + 3 \times 25$ *мл*, т. е. объем катализатора вследствие образования высших олефинов увеличился только на 75 *мл*, или на ~1%.

Высшие α-олефины, полученные из этилена по двустадийному способу

Первая стадия — реакция достройки, необходимая для опыта, описана отдельно на стр. 180.

Отщепление олефина в отсутствие никеля (Кролль)

В принципе этот процесс уже описан на стр. 67, но до сих пор его проводили только в лабораторных условиях. Предварительные опыты показали, что вместо цилиндрического реакционного сосуда, изображенного на рис. 7 (см. стр. 109), можно с успехом применять обогреваемую оросительную колонку. При этом 50 *мл* объема жидкости в реакторе (рис. 7) эквивалентны 200 *мл* объема обогреваемой колонки, заполненной отрезками спирали размерами 2×2 *мм* из 0,2-миллиметровой V/2A-проволоки. В контрольном опыте с тригексилалюминием и пропиленом при температуре 150° в течение 3,5 часа при соотношении введенного и израсходованного пропилена 20 : 1 превращение равно 78%. Для проведения опытов с целью получения больших количеств продукта рекомендуется этот вариант процесса. Здесь описаны только два опыта, которые были проведены на установке, соответствующей рис. 7.

1. Из 47 *г* продуктов достройки трипропилалюминия, согласно табл. 3 (опыт 1, стр. 181), при вытеснении током пропилена по способу, описанному для тригексилалюминия на стр. 110, отщепилось 19,9 *г* олефинов, имеющих следующий состав, установленный при помощи газохроматографического анализа:

Число углеродных атомов в олефине	3	5	6	7	8	9	10	11
Количество олефина, %	4,9	8,1	2,0	35,2	3,9	43,6	0,5	1,8

Из соотношения загруженного алюминийорганического соединения и израсходованного пропилена вычислено, что превращение прошло на 63%. Недостающие 37% отвечают соединениям, имеющим радикал с числом углеродных атомов больше 9: они или частично, или даже совсем не участвовали в реакции.

2. Определенное количество тридодецилалюминия делят на две половины. Одну часть гидролизуют, а другую обрабатывают пропиленом в течение 2 час. при 150°. При этом некоторое количество трипропилалюминия отгоняется вместе с несколькими граммами олефина. Также гидролизуют тридодецилалюминий, содержащий пропилен. При перегонке оказалось, что второй продукт гидролиза содержит высококипящих фракций на 9% больше, чем первый.

Отщепление олефина в присутствии никеля (Хольцкамп)

Применение никеля в коллоидальной форме. Аналогичный лабораторный опыт отщепления (катализируемого коллоидальным никелем) олефина из продукта реакции достройки этиленом описан на стр. 197, а пропиленом — на стр. 111.

Для проведения процесса с большими количествами веществ и вытеснения этиленом применили орошаемую колонку, рассчитанную на высокое давление (3 *м* длиной, 50 *мм* шириной, наполненную кольцами 8×8 *мм* из железной проволочной сетки). Колонку заполняли этиленом под давлением 80 *ат*, а сверху подавали продукты реакции достройки, предварительно активированные никелем (см. стр. 197). Время пребывания компонентов в колонке составляло около 30 мин., а температура реакции была 75—80°. Условия, необходимые для успешного проведения реакции, зависят от активности сокатализатора, поэтому их подбирают по ходу опыта. Гидролиз пробы жидкости, отобранной в нижней части реактора, должен давать 3 моля этана на 1 атом алюминия. Хорошим контролем является также учет расходуемого этилена. Из жидкости, отбираемой в нижней части реактора, выделяется столько растворенного в начале опыта газа, что необходимо постепенное обновление газов в реакторе. Это необходимо делать для того, чтобы этан, часто содержащийся в этилене, не накапливался и не препятствовал реакции.

Влияние количества никеля, температуры и добавки фенилацетилена. Сначала было проведено 3 опыта в автоклавах емкостью 200 *мл*. В каждый из них загружали 50 *г* продуктов реакции достройки триэтилалюминия (R равно в среднем C_8) и 50 *г* «технического этилена». Температура опытов 70° и содержание никеля ■ опыте 1—0,8, 2—0,1 и 3—0,02% (никель получен из пятикратного количества ацетилацетоната никеля). Идентификацию производили путем общего гидролиза продуктов реакции (см. стр. 168) и последующего изучения инфракрасного спектра олефинов при 10,98 μ (910 $см^{-1}$) и 10,34 μ (967 $см^{-1}$). Спектр указывает на следующее содержание α- или *транс*-β-олефинов: 1 — 80% α + 20% β; 2 — 92% α + 8%β; 3 — 99% α + 1% β.

Большие загрузки автоклава аналогичными продуктами реакции достройки (350 *г*), но с применением «очищенного этилена» (90 *г*) дают при температуре реакции 70° и содержании никеля 0,02% больше 20% β-олефина, т. е. α-олефина образуется меньше 80%.

При повторном проведении опытов было установлено, что поглощение этилена, т. е. реакция вытеснения, начинается уже при комнатной температуре и заканчивается за короткое время. Следовательно, в данном случае никелевый катализатор был чрезвычайно активен. Несмотря на низкую температуру реакции, смесь олефинов состояла приблизительно на 10% из β- и на 90% из α-олефинов. Из этих опытов можно сделать вывод, какое значение имеет ацетилен для получения чистых α-олефинов. В самом деле, в опыте с 50 *г* продукта реакции достройки, 48 *г* очищенного этилена, 1 *г* фенилацетилена и 0,02% никеля за 30 мин. при 70° была получена смесь олефинов, в которой трудно установить наличие β-олефина. В присутствии фенилацетилена количество добавленного коллоидального никеля не должно быть больше критического, ■ именно 20 *мг* фенилацетилена на 1 *мг* никеля (полученного из 5 *мг* ацетилацетоната).

Более поздними опытами вытеснения пропиленом (жидким и в избытке, см. стр. 111) было доказано, что смещение двойной связи в этом случае протекает значительно труднее. Также были получены чистые α-олефины и в отсутствие фенилацетилена. Возможно, пропилен содержит незначительное количество метилацетилена. Однако здесь никель активен уже при комнатной температуре, чего не наблюдалось в присутствии ацетилена.

Применение твердого никелевого контакта (Дукк, Хольцкамп). Этот способ применим только для переработки больших количеств высших триалкилалюминиевых соединений. Стоящая вертикально, обогреваемая и рассчитанная на высокое давление стальная труба (длиной 3 *м* и внутренним диаметром 5 *см*

заполнена никель-пемзовым контактом* размером с крупные горошины) снабжена приемником, рассчитанным на высокое давление. Для уменьшения растекания жидкости к внутренней поверхности трубы точно подогнано 15 цилиндрических, открытых сверху и воронкообразно суженных книзу алюминиевых втулок, содержащих катализатор. Из этой трубы хорошим центробежным масляным насосом эвакуируют в течение 5 час. воздух ■ затем нагревают на 250°. После этого аппарат в атмосфере азота охлаждают до 100°, нагнетают из запасной емкости этилен до 100 *ат* и подают небольшим насосом жидкий высший триалкилалюминий со скоростью около 600 *мл/час*. Температура приемника ~70°. Так как при довольно высокой температуре, необходимой для работы с твердым контактом, отмечается очень заметное образование α-бутилена из этилена, то следует следить за правильной циркуляцией этилена. С помощью вентиля, установленного на приемнике, продукты реакции выгружают, дросселируя давление этилена до 2,5—3 *ат*, во второй приемник, также рассчитанный на давление и охлаждаемый рассолом до —18°. Здесь бутилен конденсируется и его можно время от времени отводить. Этилен, содержащий еще 9—10% бутилена, теперь можно без риска гидравлического удара (который мог быть из-за выделения жидкого бутилена в компрессоре) подавать на первую ступень мембранного компрессора, во вторую ступень которого дабавляют этилен из стального баллона для пополнения израсходованного.

Уже после однократного прохода через контакт содержимое приемника состоит из смеси α-олефина и триэтилалюминия. В данном случае первый продукт можно пропустить через аппарат вторично, при этом целесообразно отделить под вакуумом (при возможно более низкой температуре) легкокипящую часть олефинов в охлаждаемый приемник. Продукт, выходящий из реактора, должен быть или бесцветным или желтоватым. При работе со свежей загрузкой катализатора первые порции продукта часто бывают коричневыми и содержат большое количество коллоидального никеля. Такие продукты не пригодны для дальнейшей перегонки. Для отбора пробы и для извлечения продукта из реактора в самой нижней части приемника устроен кран. Результаты отщепления олефина могут быть легко проверены с помощью количественного алкоголиза пробы (см. стр. 130) в комбинации с определением алюминия ($C_2H_6 : Al = 3 : 1$). Возможно также титрование небольшой пробы углеводородов, полученных при гидролизе бромом. Каждая стадия реакции достройки соответствует после полного вытеснения образованию определенного числа двойных связей на 1 *л*. При опыте длительностью

* Применялся продажный катализатор Дегусса, Франкфурт-на-Майне.

165 час. (в среднем 15 час. в сутки с перерывом по 9 час. и непрерывным обогревом реактора) образуется 100 *л* продукта реакции достройки из трипропилалюминия с 5,8% Al (т. е. в среднем число углеродных атомов 11). Продукт этой реакции долгое время имеет 4,5—4,8 двойных связей на 1 *л*. Вычисленное значение должно приближаться к 5. Подобное отклонение закономерно, так как в продуктах достройки имеется также относительно низкомолекулярная часть (C_3; C_4; C_5), которая теряется при подготовке пробы. В одном из опытов через 8 час. скорость подачи продукта реакции достройки была увеличена вдвое. После этого число двойных связей тотчас же снизилось до 3,7 на 1 *л*. Следовательно, при скорости подачи 500—600 *мл/час* катализатор используется оптимально.

Через 130 час. после начала опыта его прервали на 12 суток. При возобновлении его был получен продукт, содержащий 2,9 двойных связей на 1 *л*. Затем эта величина быстро падала до 1,7 или 1,5, т. е. катализатор истощался. До сих пор не выяснен вопрос, наступает ли истощение катализатора, если не прерывать опыта, и долго ли содержит катализатор добавку фенилацетилена. Именно в этом опыте фенилацетилен не добавляли, потому что твердый никелевый контакт по сравнению с коллоидальным катализатором без этой добавки не очень эффективен, а ацетилен хотя и повышает надежность процесса при коллоидальном катализаторе, но зато снижает его эффективность.

Отделение α-олефинов с возвратом триалкилалюминия

В разделе приводятся некоторые примеры лабораторных опытов, которые позволяют четко представить различные стадии развития способа. К решению о применимости того или иного способа можно прийти только в том случае, если имеются результаты многочисленных опытов.

Переработка смеси, содержащей коллоидальный никель (Хольцкамп). 4,3 *кг* продукта реакции достройки, полученного из 1,4 *кг* триэтилалюминия и 2,9 *кг* этилена, встряхивают в автоклаве при 70° с этиленом при 60 *ат* в присутствии 150 *мг* никеля (полученного из 750 *мг* ацетилацетоната никеля) и 4 *г* фенилацетилена. Через 40 мин. поглощение этилена заканчивается и содержимое автоклава можно выгружать. Получено 5,0 *кг* продукта (вычислено 5,3 *кг*); часть бутилена потеряна.

Темно-коричневую жидкость перегоняют из стеклянной колбы с широкой отводной трубкой в высоком вакууме в большой, охлажденный до —80° приемник. Конечная температура бани 85°. Получают 4,1 *кг* дистиллята I и 0,8 *кг* (16%) остатка I, содержащего 6,7% алюминия, что соответствует 255 *г* триэтилалюминия. Бесцветный дистиллят I можно с некоторыми предосторожностями разгонять дальше. Вначале при перегонке на колонке Вигрэ высотою 50 *см* при температуре кипения 90° и давлении 12 *мм* рт. ст. отгоняется 2,32 *кг* дистиллята II. Эта фракция практически не содержит алюминия и при последующей перегонке благодаря хорошей насадочной колонке может быть четко разделена на следующие продукты: 770 *г* гексена-1 (т. кип. 63°, n_D^{20} = 1,3872), 1000 *г* октена-1 (т. кип. 122°, n_D^{20} = 1,4088), 490 *г* децена-1 (т. кип. 172°, n_D^{20} = 1,4220) и 50 *г* додецена-1. При перегонке получается 1,7 *кг* остатка II, который содержит 15,2% алюминия, что соответствует 65% триэтилалюминия. Следовательно, в остатке II содержится 1050 *г* триэтилалюминия (или эквивалентное количество другого алюминийтриалкила), т. е. всего найдено 1,305 *кг* триэтилалюминия вместо загруженных 1,4 *кг*.

В результате алкоголиза пробы остатка II получено 70% количества этана, соответствующего содержанию триэтилалюминия. Таким образом, не весь алюминий, имеющийся в остатке II, входит в состав триэтилалюминия. Этот опыт показывает, что дает перегонка с нормальными вспомогательными средствами.

Обработка смеси, не содержащей никеля

Отделение при помощи комплекса с щелочным фторидом (Дукк). Этот способ разработан для разделения смеси олефина с триэтилалюминием, которая получается на твердом никелевом контакте. Способ точно так же применим и для дистиллята I из предыдущего опыта. В первых опытах были попытки выделить триэтилалюминий путем разделения слоев комплекса 1 : 2 и олефина. Оказалось, что подобное разделение можно провести только для комплекса $NaF \cdot 2Al(C_2H_5)_3$, жидкого при низкой температуре. Низшие олефины (был испытан α-гексен) смешиваются с комплексом почти неограниченно. Гексан и пентан не смешиваются, однако они растворяют значительное количество комплекса 1 : 2. Ограниченно или даже совсем не смешивается с комплексом додецен. После добавки достаточного количества пентана практически все олефины переходят в углеводородный слой. Однако остающаяся растворенной в пентане комплексная соль очень мешает. Кроме того, обработка пентаном связана с рядом трудностей. Поэтому был проведен следующий опыт: 270 *мл* продукта реакции вытеснения, не содержащего никеля, и 0,0539 *г* Al/*мл* (т. е. всего 61,5 *г* $Al(C_2H_5)_3$) при перемешивании нагревали на 80—90° в течение 1 часа с 87 *г* (2 *г* избытка) комплекса 1 : 1, $NaF \cdot Al(C_2H_5)_3$. Хотя и наблюдается расслоение, однако верхний слой содержит 0,0174 *г* Al/*мл*. В связи с этим непосредственно всю смесь перегоняют при 50—60° (5 *мм* рт. ст.) в бане. При этом могут быть выделены очень чистые низшие

олефины. При повышении температуры бани до 80—85° и продолжении перегонки в вакууме при 10^{-3} *мм* рт. ст. (температура в парах 47—50°) все-таки получается дистиллят, который очень неустойчив на воздухе и содержит 0,0297 *г* Al/*мл*, т. е. около 15% триэтилалюминия. Следовательно, комплекс 1 : 2 с фтористым натрием не обладает необходимой термической устойчивостью.

Лучший результат был достигнут в следующем опыте: 297 *мл* продукта реакции вытеснения, не содержащего никеля, с содержанием 0,057 *г* Al/*мл*, т. е. всего 71,5 *г* триэтилалюминия, при перемешивании нагревают в течение 1 часа со 108 *г* $KF \cdot Al(C_2H_5)_3$. Тотчас же выпадает комплекс 1 : 2, $KF \cdot 2Al(C_2H_5)_3$ в виде твердых хлопьев. Олефины отгоняют под вакуумом. Из-за наличия твердой соли отгонку ведут очень осторожно и получают в конечном счете 176 *мл* (130 *г*) дистиллята (при 10^{-3} *мм* рт. ст. и температуре бани до 105°). При принятой плотности исходной жидкости 0,8 должно образоваться 166 *г* олефина. Если принять во внимание неизбежную при избранной методике эксперимента потерю части гексена и бутилена, имеющихся в начале опыта, то выход олефина, практически не содержащего алюминия, составит почти 80%. Это можно считать весьма удовлетворительным результатом.

Аналитическая точная разгонка 100 *мл* смеси олефинов с помощью колонки с вращающейся лентой дает обычную строго лестничную кривую с полностью горизонтальными ступенями при точной температуре кипения α-олефинов от C_6 до C_{14} с прямой цепью и четным числом углеродных атомов

Число углеродных атомов	6	8	10	12	14
Количество олефина, %	5,0	31,0	29,5	19,5	12,0

Остаток от перегонки нагревают дальше в высоком вакууме до 160—180° и получают 71 *г* дистиллята с содержанием органического алюминия 21,4%, т. е. это 90%-ный триэтилалюминий. Это количество составляет 88% от загруженного триэтилалюминия. Остаток весом 121 *г* содержит наряду с комплексом 1 : 1 еще некоторое количество триэтилалюминия и высших олефинов.

Получение α-олефинов с применением соединений типа R_2AlX как вспомогательного средства

Этот процесс является лишь сочетанием ряда стадий, из которых каждая в отдельности уже предварительно описана. В связи с этим подробное описание здесь излишне или (поскольку речь будет идти об опытах, проведенных в больших масштабах) это целесообразнее было бы сделать в другом месте.

Единственно отличной стадией в комбинированном способе является разделение триалкилалюминия и олефина. Результаты проведенных исследований можно продемонстрировать на некоторых примерах. Опыты были проведены на продуктах реакции дастройки, полученных из трипропилалюминия непрерывным способом, описанным на стр. 186. Среднее число углеродных атомов 9,5, т. е. содержание алюминия составляло 6,3%.

Разделение при помощи алкокси- или арилоксисоединений

Вначале продукт реакции достройки превращают (стр. 197) в смесь α-олефинов и триэтилалюминия, содержащую никель. Затем в исходную смесь, разделенную на ряд проб, осторожно добавляют точно 1 моль *н*-бутанола, 2-этилгексанола, фенола и *асимм-о*-ксиленола, считая на содержание алюминия. При этом выделяется этан и 1/3 связей теряется. Этой потери связей Al—C можно избежать, если проводить превращение с 1/3 моля алкоголята алюминия (фенолята), не содержащего спирта. Указанный способ используют в особых случаях. Конечно, это упрощение опыта применимо только после реакции вытеснения, так как в противном случае получаемые олефины содержали бы примесь 0,5 моля соответствующего парафина.

Затем каждые 1000 *мл* полученной реакционной смеси перегоняют на насадочной колонке высотою 75 *см* (насадка выполнена из отрезков проволочной спирали размерами 4 × 4 *мм* V2A), что соответствует приблизительно 40 тарелкам. Перегонка проводится при соотношении флегма : отбор 40 : 1 в переходном состоянии и 5 : 1 при отборе нужной фракции. Олефины с температурой кипения 150° перегоняют при атмосферном давлении. Затем перегоняют олефины при 10 *мм* рт. ст. до температуры кипения 100° и, наконец, при 0,8 *мм* рт. ст. Для каждого из этих трех случаев температура бани была равна соответственно 180, 140 и 180°. Вся перегонка дает обычную ступенчатую кривую, аналогичную кривой, изображенной на рис. 1. Нижеуказанные количества соответствуют участкам от середины одного до середины другого переходного участка на кривой температур кипения. При этом фракции олефинов с нечетным числом углеродных атомов от C_7 до C_{13} дают площадки, ограниченные отрезками кривой температур кипения фракций с нечетным числом углеродных атомов, что соответствует от 2/3 до 3/4 общего количества дистиллята. Фракции олефинов с четным числом углеродных атомов и нечетным, начиная с C_{15}, имеют S-образное сглаживание на переходных участках между соседними фракциями.

Опыт с бутанолом

Число углеродных атомов	5+6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Количество олефина, *мл*	155	[illegible]	25	115	27,5	92,5		100[а)]		50[б)]

[а)] Содержание $C_4H_9OAl(C_2H_5)_2$ 5 *г*. [б)] Содержание $C_4H_9OAl(C_2H_5)_2$ 10 *г*. Во всех остальных случаях оно равно нулю.

Температура кипения фракции с числом углеродных атомов C_{15} 90° при 0,8 *мм* рт. ст. Она устанавливается сразу после быстрого подъема на 100° и затем остается постоянной при отгонке более чем 225 *мл*. Содержание алюминия быстро повышается и достигает 17%, что соответствует бутоксидиэтилалюминию. Остаток после перегонки составляет 60 *мл* и содержит 3,7% Al.

Опыт с 2-этилгексанолом. При действии 2-этилгексанола отгонка олефинов с числом углеродных атомов ниже C_{15} идет так же, как при действии бутанола, однако выделяется еще значительное количество олефина с C_{17}. Правда, фракция содержит уже 2,4% Al, т. е. 18% алюминиевого соединения. Остаток от перегонки (260 *мл*) содержит 12,8% Al, что составляет 97%, считая на $C_8H_{17}OAl(C_2H_5)_2$.

Опыт с фенолом. Результат этого опыта хуже, чем результаты предыдущих. Оказывается, что феноксидиэтилалюминий в незначительной степени перегоняется уже с олефинами C_{13}—C_{15}. По этой причине дальнейшие опыты проводились с *асимм-о*-ксиленолом, результаты которых приведены на рис. 1 (см. стр. 226).

В двух последних опытах остатки после перегонки содержали 90—95 или 83% арилоксидиэтилалюминиевых соединений от ожидаемого содержания алюминия. При опытах с этилгексанолом получается продукт заданного состава, но во время перегонки арилоксисоединений имеют место, очевидно, побочные реакции ароматического остатка с олефином (алкилирование). В этом случае для устранения побочных реакций целесообразно вначале путем быстрой перегонки отделить олефин от основной части $ArOAl(C_2H_5)_2$ и только тогда проводить дополнительную тщательную перегонку. Разделения реакционной смеси разгонкой в течение длительного времени необходимо избегать.

Получение α-олефинов с помощью диалкилалюминийхлорида

Здесь приводится опыт со смесью, состоящей на 80% из диэтилалюминийхлорида и на 20% из триэтилалюминия. Состав смеси соответствует продукту, полученному при перегонке диалкилалюминийхлорида с 1 молем бромистого калия (ср. стр. 229).

1080 *г* такой смеси, содержащей 23,3% хлора и 16,7% органического производного алюминия (титрование кислотой производится после гидролиза и добавки фтористого натрия), загружают в автоклав с магнитной мешалкой. При 105—116° и давлении этилена 100—110 *ат* в течение 12 час. образуется 3070 *г* продуктов реакции ($alC_2H_5 : C_2H_4 = 1 : 3{,}6$).

Анализ методом инфракрасной спектроскопии показал, что содержание α-олефина в реакционной смеси 0,5 *моль/л*, а α-разветвленных олефинов 0,1 *моль/л*. При нагревании под вакуумом отгоняется 5% летучего олефина.

После этого проводят по методике, описанной на стр. 196, при 80—90° реакцию вытеснения, для которой берут 1385 *г* продукта. Катализатор получают отдельно из 2,2 *г* ацетилацетоната никеля, суспендированного в 10 *мл* гексана и 10 *мл* триэтилалюминия. Вес вследствие поглощения этилена увеличивается до 1690 *г* (вычислено 1640 *г*). На основании данных анализа продукта реакции достройки рассчитано, что в смеси должно находиться 6,2 *экв* связей Al—C в форме AlR_2Cl и 2,85 *экв* в форме AlR_3. Таким образом, для «дезактивирования» AlR_3 требуется минимум 0,95 моля (120 *г*) этилалюминийдихлорида. Осторожно добавляют 130 *г* $C_2H_5AlCl_2$, при этом смесь нагревается и выделяется некоторое количество газа (бутилена). В этом случае дезактивирование хлористым алюминием невозможно, так как это может отрицательно сказаться при загрузке олефина. Хлористый алюминий можно было бы использовать при реакции вытеснения, однако тогда в смеси должен оставаться еще некоторый процент AlR_3 и после реакции вытеснения остаток необходимо дезактивировать этилалюминийдихлоридом. При полном цикле реакций синтеза α-олефинов (ср. стр. 228) эта необходимость отпадает, так как имеется в наличии $K[AlC_2H_5Cl_3]$ как продукт расщепления $K[Al(C_2H_5)_2X_2]$.

Затем полученную смесь перемешивают в течение 4 час. при 50° с 390 *г* хорошо высушенного порошкообразного хлорида калия, при этом соль переходит в раствор и образуется два жидких слоя. Состав слоя в различных опытах не был постоянным. Слой олефина содержит 1,5—3 *мг* хлора, а также 3—6 *мг* непосредственно титруемого алюминия, что объясняется, вероятно, незначительным окислением. Если экстрагировать нижний слой без доступа воздуха перегнанным олефином, то в результате получают в 1 *мл* слоя олефина 1 *мг* Al и 0,5 *мг* Cl. Если заменить хлористый калий бромистым, то можно получить 2 *мг* Al и 0,8 *мг* Cl в 1 *мл* олефинового слоя.

Нижний слой (в опыте с KCl) содержит 8,6—8,8% органического алюминия и 35,5—36% Cl. Вычислено для $K[Al(C_2H_5)_2Cl_2]$: 9,2% Al и 36,3% Cl.

Достройка комплексной соли $KBr \cdot Al(C_2H_5)_2Cl$ (разложение комплекса в продуктах реакции достройки)

1400 *г* (5,85 моля) $KBr \cdot Al(C_2H_5)_2Cl$, жидкого при комнатной температуре, полученного путем длительного перемешивания компонентов при 50—100°, смешивают с 140 *г* (1,23 моля) триэтилалюминия и нагревают в автоклаве, работающем при встряхивании, с этиленом при давлении 80—85 *ат.* Поглощение этилена начинается при 143—145°, температура быстро повышается до 158°. За счет выключения обогрева ее следует поддерживать в пределах 147—154°. В течение 1 часа поглощается около 400 *г* этилена (взвешивание емкости с этиленом). В течение 4,5 часа привес общего количества составил 1,6 *кг.*

Загруженные алюминийорганические соединения содержали всего 15,39 *экв* C_2H_5al. Ими было поглощено 57,3 моля этилена ($al : C_2H_4 = 1 : 3,7$). В автоклаве выпадает обильный осадок бромистого калия, с которого без доступа воздуха можно слить большую часть жидкости. При этом получается 2375 *г* продукта реакции достройки. На основании суммы весов введенных продуктов (без KBr) вычислено 2300 *г.* Жидкость содержит 6,4% Al в виде органического производного Al (вычислено 6,0%), 2,17% Br, 9,59% Cl. Отсюда вычислено соотношение галоген : alR = 1 : 2,3. В исходной смеси соотношение (без KBr, но с учетом добавки к триэтилалюминию) было равно 1 : 2,63.

Опыт ясно показал, что реакция достройки, катализируемая триалкилалюминием, возможна также и с комплексом, а также что высшие диалкилалюминийгалогениды не дают комплексов с KBr. (После вытеснения этиленом KBr вновь полностью переходит в раствор с образованием отдельного слоя.)

ЛИТЕРАТУРА

1. Duck E. W., Dissertation, Techn. Hochschule Aachen (1956).
2. Holzkamp E., Dissertation, Techn. Hochschule Aachen (1954).
3. Kroll B.-R., Dissertation, Techn. Hochschule Aachen (1958).
4. Ziegler K., Brennstoff-Chem., **35**, 321—323 (1954) [Chem. Zbl., **1955**, 11190]; Petroleum Refiner, **34**, 111 (1955).
5. Ziegler K., Experientia Suppl., **II**, 274—283 (1955).
6. Ziegler K., Bull. Soc. chim. France, **1956**, 1.
7. Ziegler K., Brennstoff-Chem., **33**, 193, 198 (1952) [Chem. Zbl., **1953**, 1745].
8. Ziegler K. и сотрудники, Angew. Chem., **64**, 323 (1952).
9. Ziegler K., Holzkamp E., Breil H., Martin H., Angew. Chem., **67**, 541 (1955).
10. Ziegler K., Angew. Chem., **68**, 721, 724 (1956).
11. Ziegler K., Krupp F., Zosel K., Angew. Chem., **67**, 425 (1955).
12. Hall F. C., Nash A. W., J. Instn. Petroleum Technologists, **23**, 679 (1937); [Chem. Zbl., **1938**, I, 3030]; **24**, 471 (1938) [Chem. Zbl., **1939**, I, 2111].

Глава XIII

ВОПРОСЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ ПО ДЛИНЕ ЦЕПИ ПРИ СТУПЕНЧАТОМ МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

Весслау Г.

Wesslau H., Lieb. Ann. Chem., **629**, № 1—3, 198—206, 1960

В настоящей статье показано, что при реакции достройки рассчитывают распределение продуктов реакции по длине углеводородной цепи для соединений, полученных по способу Циглера при различном течении процесса.

1. Когда протекает только реакция достройки, а также при идеальном двустадийном синтезе α-олефинов, когда реакция достройки и вытеснения следуют друг за другом.

2. В случае чисто каталитического протекания синтеза α-олефинов, т. е. реакции достройки и вытеснения идут одновременно.

3. В реальном случае совмещения двух предыдущих процессов.

В гл. VII и X данного сборника (см. стр. 70 и 151) Циглер К. с сотрудниками показали, что при действии этилена на алюминийтриалкилы возможны следующие реакции.

А. Реакция достройки или роста цепи

$$M—R + C_2H_4 \longrightarrow M—C_2H_4—R. \qquad (1)$$

M — здесь вместо употребляемого Циглером al, так как в этой работе рассматриваются основные проблемы по распределению углеводородной цепи одного типа реакций, которые могут протекать не только с алюминийорганическими соединениями [1]. Когда же в данной работе даются точные указания о ходе реакции, имеется в виду система AlR_3/C_2H_4.

Б. Реакция вытеснения

$$M—C_2H_4—R + C_2H_4 \longrightarrow M—C_2H_5 + CH_2{=}CH—R. \qquad (2)$$

Это уравнение можно было бы принимать как равновесие. Но, в связи с тем, что константа равновесия имеет величину около 40 и этилен вводится в избытке, практически реакция идет в указанном направлении.

В. Наконец, реакция (1) может идти с олефинами, образующимися по реакции (2):

$$\text{M—R} + \text{CH}_2\text{=CH—R} \longrightarrow \text{M—CH}_2\text{—}\underset{\substack{|\\ \text{R}}}{\text{CH}}\text{—R}. \qquad (3)$$

Реакция (1) протекает бимолекулярно. Ее константа скорости k_w. Реакция (2) протекает мономолекулярно, так как она состоит из следующих стадий:

$$\text{M—C}_2\text{H}_4\text{—R} \longrightarrow \text{M—H} + \text{CH}_2\text{=CH—R}, \quad \text{(2а) (низкая скорость)}$$

$$\text{M—H} + \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{M—C}_2\text{H}_5. \quad \text{(2б) (очень высокая скорость)}$$

Реакция (2а) представляет собой обрыв цепи молекулы, полученной в результате реакции (1), и ее постоянная скорость обозначается как k_a. Уравнение (2б) означает зарождение цепи с постоянной скоростью k_s.

Реакция (3) так же, как и обратная реакция (2), практически может быть прекращена, если работать с большим избытком этилена (реакции 2 и 3 доказаны лишь для алюминийтриалкилов, т. е. здесь M = al = Al/3).

Чтобы перейти непосредственно к вопросу о распределении по длине цепи продуктов реакции, следует иметь в виду следующее: 1) константа скорости реакции роста не зависит от длины цепи растущего *н*-алкильного радикала; 2) для многовалентных металлов, например алюминия, скорость реакции для всех связей одинакова.

В противоположность второй первая предпосылка строго не выполняется. По причинам, подробно изложенным на стр. 162, в данном случае $Al(CH_3)_3$ следует рассматривать как исключение, и поэтому он не принимается в расчет. Однако Циглер с сотрудниками (ср. стр. 156) предполагают, что если исходить из alC_2H_5, то скорость реакций на первой стадии достройки, как правило, несколько ниже, чем на последующих. Это отклонение от условия равнозначности всех связей M—C настолько незначительно, что в данном случае им можно пренебречь.

Ниже будут рассмотрены только следующие случаи:

а) Время реакции должно быть настолько мало, что реакции (2а), приводящей к обрыву цепи, практически не происходит, т. е.

$$t_R \ll \frac{1}{k_a}, \quad \text{где } t_R \text{ — время реакции.}$$

Можно предположить, что вероятность реакции с этиленом, приводящей к удлинению цепи, одинакова для всех связей M—R. На основании ранних работ [2] можно показать, насколько велика вероятность того, что во время опыта у произвольно взятой связи M—R присоединение этилена имело место

p раз. Эта вероятность благодаря большому количеству молекул равна молярной доле алкильных радикалов, к которым присоединяется *p* молекул этилена:

$$x_p = \frac{n^p \cdot e^{-n}}{p!}. \qquad (4)$$

Это уравнение известно в статистике как распределение Пуассона [3]. x_p означает молярную долю групп $\text{M—(C}_2\text{H}_4)_p\text{—R}$ в смеси среднего состава $\text{M—(C}_2\text{H}_4)_n\text{—R}$, где *n* — число молей этилена, которое в среднем реагирует с 1 молем M—R (*p* — всегда целое число, *n* — может иметь любое дробное значение). Это уравнение проще всего решать рекурсивно:

$$x_0 = e^{-n} \text{ (взято из таблицы)},$$

$$x_1 = \frac{n}{1} \cdot x_0, \quad x_2 = \frac{n}{2} \cdot x_1 \ldots,$$

$$x_p = \frac{n}{p} x_{p-1}.$$

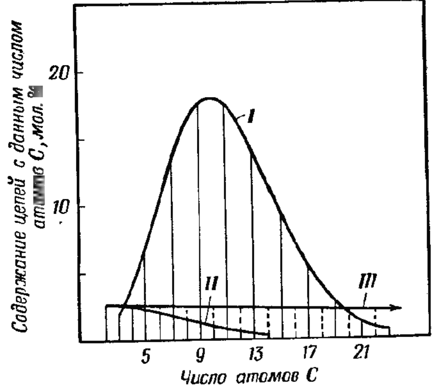


Рис. 1. Рассчитанное распределение по длине цепи продуктов реакции достройки $Al(C_3H_7)_3$ этиленом.

I — распределение по длине цепи радикалов al · R с нечетным числом углеродных атомов; *II* — распределение по длине цепи радикалов al · R с четным числом углеродных атомов при n=4,0 и $\beta = {}^1/_{36}$; *III* — распределение по длине цепи олефинов при длительном времени реакции в стационарном состоянии [уравнение (12)] с $\beta = {}^1/_{36}$.

Данные для построения кривых, приведенных на рис. 1—3 и в таблице, приведенной на стр. 156, в работе Циглера и сотрудников, были вычислены именно таким способом.

С помощью распределения Пуассона [3] описываются распределения по длине цепи во всех случаях, в которых образование полимеров происходит по одному и тому же типу реакции, т. е. во всех случаях полимеризации без обрыва цепи, если все цепи начинают расти одновременно. Флори [2] использует, например, уравнение (4) в случае полимеризации окиси этилена, начинающейся в присутствии небольшого количества спирта. Точно так же оно может быть применено для процесса полимеризации стирола с помощью нафталиннатрия [4, 5].

Тогда, когда имеются не олигомеры, как в рассматриваемом случае, а высокополимерные соединения, целесообразнее применять для описания распределения несколько иное уравнение. Не вдаваясь в подробности, здесь следует только напомнить, что формула Пуассона — предельный случай так называемой

проблемы Бернулли, выведенной для малых значений n [3]. Для больших значений n, т. е. для всех истинных высокополимерных соединений, при других граничных условиях [6] получают так называемую формулу Лапласа

$$x_p = \frac{1}{\sqrt{2\pi n}} \exp\left[-\frac{(p-n)^2}{2n}\right]. \quad (5)$$

Это уравнение может быть решено при любом значении n *, в то время как при применении формулы Пуассона расчеты с большими числами вызывают затруднения. Уже при n, равном 10, разность между результатами, соответствующими обоим распределениям, находится в пределах ошибок обычных операций разделения компонентов.

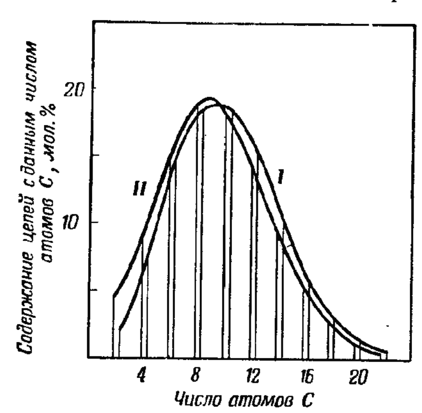


Рис. 2. Рассчитаниое распределение по длине цепи продуктов реакции достройки $Al(C_2H_5)_3$ этиленом (при $n = 4,0$; $\beta = {}^1/_{36}$).

I — без учета реакции вытеснения; *II* — с учетом реакции вытеснения.

б) Время реакции $M—R$ с этиленом настолько велико, что очень часто может произойти обрыв реакции, т. е. $t_R \gg 1/k_a$. В этом случае последовательность реакций будет следующей:

А) Зарождение цепи

$$M—H + C_2H_4 \longrightarrow M—C_2H_5. \quad (6)$$

При постоянной концентрации мономеров для скорости реакции справедливо уравнение

$$v = c_{MH} \cdot k. \quad (7)$$

Б) Рост цепи

$$M—(C_2H_4)_n—C_2H_5 + C_2H_4 \longrightarrow M—C_2H_4—(C_2H_4)_n—C_2H_5, \quad (8)$$

$$v_w^{(n)} = c_{MC_{2n}} \cdot k'_w \quad (9)$$

MC_{2n}—для $M—(C_2H_4)_n—C_2H_5$, при $C_{C_2H_4} = \text{const}$,

$$k'_w = c_{C_2H_4} \cdot k_w.$$

В) Обрыв цепи

$$M—C_2H_4—(C_2H_4)_n—C_2H_5 \longrightarrow M—H + CH_2{=}CH—(C_2H_4)_n—C_2H_5, \quad (10)$$

$$v_a^{(n+1)} = c_{MC_{2(n+1)}} \cdot k_a \quad (11)$$

* С помощью таблицы значений интеграла ошибок Гаусса [7].

Если учесть, что для общей скорости обрыва цепи концентрация $M—C_2H_5$ в расчет не принимается, так как она кинетически никак не проявляется, то при условии стационарности справедливо уравнение

$$x_p = \beta/(1+\beta)^p, \quad (12)$$

где x_p означает молярную долю олефинов, имеющих в реакционной смеси состав $CH_2{=}CH—(C_2H_4)_{p-1}—C_2H_5$. Этилен ($p = 0$) в расчет не принимается. Отсюда

$$\beta = k_a/k'_w. \quad (13)$$

Как и следовало ожидать, при этом была получена такая же кинетическая картина, как и при радикальной полимеризации [8]. Как показал Циглер с сотрудниками (см. стр. 219), величину β можно изменять в широких пределах путем подбора давления и температур. Если величина β очень мала и реакция преждевременно прекращается (задолго до достижения стационарного состояния), то получают распределение, описанное в пунктах *а*) и *б*) (см. рис. 1, кривая I). Если же будет правильно выбрана величина β, то после установления стационарного состояния получается картина цепной полимеризации с замкнутой последовательностью — зарождение цепи, рост, обрыв, — которая не изменяется в отдельных реакциях (см. рис. 1, кривая *III*). Эта кривая распределения по сравнению с кривой распределения продуктов чистой реакции достройки очень полога и как показательная функция не имеет максимума.

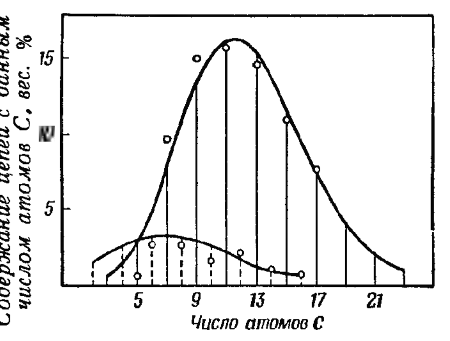


Рис. 3. Распределение по длине цепи продуктов гидролиза реакции достройки.

Теоретические кривые построены при условии: $n = 4,0$; $\beta = 1/13,7$.

Функция распределения массы

$$m_p = \frac{\beta^2}{1+2\beta} \cdot \frac{(p+1)}{(1+\beta)^p} \; (p \geqslant 1, \; 100 \cdot m_p) = \% \quad (12б)$$

имеет, напротив, максимум

$$p_{\text{макс.}} = \frac{2}{\beta(2+\beta)}. \quad (14)$$

Средняя степень полимеризации смеси олефинов, не содержащей мономеров:

$$\bar{p} = \frac{1+2\beta}{\beta}. \quad (15)$$

Таким образом:

$$\bar{p} = p_{\text{макс.}} + \frac{5+2\beta}{2+\beta} \approx p_{\text{макс.}} + 2{,}5. \quad (16)$$

Для очень малых величин β все формулы пункта *б*) преобразятся в известные формулы [8] для высших полимеров, в особенности

$$m_p = \frac{\beta^2 \cdot p}{(1+\beta)^p} \quad (12в)$$

и

$$p_{\text{макс.}} = \bar{p} = \frac{1}{\beta} \quad (17)$$

в) В то время как в пунктах *а*) и *б*) рассматривались идеальные предельные случаи, здесь будет рассмотрен третий случай. Это — реальный случай, который обычно имеет место при опытах, описанных на стр. 153. Какой вид имеет кривая распределения по длине цепи, если реакция обрыва принимает уже ощутимые размеры, но стационарное состояние не наступает? При этом

$$t_R < \frac{1}{k_a}\left(t_R \text{ колеблется в пределах от } \frac{0{,}01}{k_a} \text{ до } \frac{0{,}1}{k_a}\right).$$

Для следующих рассуждений берется конкретный случай. Предположим, что триэтилалюминий подвергается реакции достройки при постоянном давлении этилена и постоянной температуре. Как реакция роста, так и реакция обрыва цепи протекают в таком случае с постоянной скоростью. Для коэффициентов констант скорости взята за основу величина, найденная Циглером с сотрудниками при 100 *ат* и температуре 90—100°:

$$\beta = \frac{k_a}{k'_w} = \frac{1}{36} \text{ так же, как } k'_w = \frac{3 \text{ моля } C_2H_4}{\text{моли } AlR_3 \cdot \text{час}}.$$

Если исходить из $Al(C_3H_7)_3$, то для синтеза смеси алюминийтриалкилов, которая должна иметь средний состав $Al(C_{11}H_{23})_3$, требуется 4 часа. За это время часть алюминийтриалкила, где радикал имеет нечетное число углеродных атомов, распадается с постоянной скоростью на нечетные олефины и $H—AlR_2$, которые в свою очередь тотчас же взаимодействуют с этиленом, превращаясь в $C_2H_5—AlR_2$, и, таким образом, становятся источником для образования ряда радикалов с четным числом углеродных атомов.

Всего в соответствии с вышесказанным распадается $k_a \cdot t_R = 4/36 = 11{,}11\%$ всех al—R. В дальнейшем следует учитывать только однократное разложение отдельных al—R, так как можно легко установить, что лишь 0,6% всех al—R дважды участвует в реакции обрыва.

Распределение по длине цепи связанных с алюминием алкильных радикалов с нечетным числом углеродных атомов в первом приближении можно выразить уравнением (5). Распределение алкильных цепей с четным числом атомов углерода можно получить, учитывая следующее. В процессе реакции с постоянной скоростью образуются группы $al—C_2H_5$, начиная с количества, равного нулю:

$$\nu_g = k_a \cdot t, \quad (18)$$

где ν_g — молярная доля алкильных цепей с четным числом атомов углерода $al—(C_2H_4)_n—C_2H_5$ в смеси алюминийалкилов. Все $al—C_2H_5$, образовавшиеся одновременно за очень малый интервал времени *dt*, через некоторое время также присоединяют этилен, образуя высшие алкильные группы. Эти алкильные цепи, образовавшиеся от одновременно возникших эквивалентов $al—C_2H_5$, в отношении распределения по длине цепи подчиняются уравнению (4)

$$x_{p,t} = \frac{n_t^p \cdot e^{-n_t}}{p!}.$$

n_t — среднее число молей этилена, присоединившихся к 1 молю $al—C_2H_5$ за время *t*, дано по уравнению

$$n_t = k'_w \cdot t. \quad (19)$$

Распределение по длине цепи алкильных радикалов с четным числом атомов углерода, образующихся за все время реакции t_R:

$$x_p = \int_{\nu_g=0}^{k_a \cdot t_R} x_{p,t} \cdot d\nu_g. \quad (20)$$

Учитывая уравнение (18), получим

$$x_p = \int_0^{t_R} \frac{n_t^p \cdot e^{-n_t}}{p!} k_a \cdot dt. \quad (21)$$

Если заменить $dn = k'_w dt$ [из уравнения (19)] и $\beta = k_a/k'_w$ [уравнение (13)], то уравнение принимает вид

$$x_p = \frac{\beta}{p!} \int_0^n n_t^p \cdot e^{-n_t} \cdot dn. \quad (22)$$

Интегрирование приводит к выражению

$$x_p = \beta\left(1 - e^{-n} \sum_{y=0}^{y=p} \frac{n^y}{y!}\right) = \beta \cdot e^{-n} \sum_{y=p+1}^{\infty} \frac{n^y}{y!}. \quad (23)$$

Для решения этого уравнения целесообразнее всего пользоваться таблицами неполных Г-функций Пирсона [9].

Выведенная здесь формула распределения по длине цепи алкильных групп с четным числом атомов углерода идентична уравнению, выведенному другим путем Досталем и Марком [10] уже в 1935 г. Оно было выведено для гипотетического (в то время) случая функции распределения по степени полимеризации при постоянной скорости инициирования цепи и без обрыва реакции. Определенное или приведенное время в данном случае благодаря постоянной концентрации мономеров будет равно действительному времени реакции.

Общее распределение по длине цепи получают, если приравнять первичное распределение [уравнение (4)] к распределению, выраженному уравнением (23).

1. Распределение алкильных цепей с нечетным числом атомов углерода (см. также рис. 1)

$$x_p = (1 - k_a \cdot t_R)\frac{n^p \cdot e^{-n}}{p!} \tag{24а}$$

или, поскольку

$$k_a \cdot t_R = \beta \cdot n,$$

$$x_p = (1 - \beta \cdot n)\frac{n^p \cdot e^{-n}}{p!}. \tag{24б}$$

При реакции трипропилалюминия

$$p = \frac{Z-3}{2} \tag{24в}$$

(Z — число атомов C в алкильной цепи).

2. Распределение по длине алкильной цепи с четным числом атомов углерода

$$x_{p'} = \beta \cdot e^{-n} \sum_{y=p'+1}^{\infty} \frac{n^y}{y!}, \tag{25а}$$

где

$$p' = \frac{Z-2}{2}. \tag{25б}$$

В случае реакции триэтилалюминия с этиленом путем преобразования обоих частных распределений по длине цепи получают

$$p = p' = \frac{Z-2}{2}.$$

В таком случае распределения для радикалов с четным и нечетным числом углеродных атомов не могут быть проведены в отдельности. Реакция вытеснения в данном случае протекает более интенсивно, чем реакция достройки, что подтверждается увеличением доли продуктов с более низкой степенью полимеризации. Это ясно видно по кривым *I* и *II* на рис. 2.

Совпадение теоретических расчетов с экспериментальными данными удовлетворительно, что видно из данных, приведенных на рис. 3.

Экспериментальные данные для построения кривой на рис. 3 получены в процессе непрерывного присоединения этилена к пропилалюминию, как было описано на стр. 184. Теоретическое распределение было вычислено для $n = 4{,}00$ и $\beta = 0{,}073$. Расхождение опытных данных с вычисленными для пентановой фракции очень велико. Очевидно, при обработке образовавшегося триалкилалюминия большая часть этого легколетучего вещества была потеряна. Начиная с гексана, среднее отклонение измеренных величин от теоретических равно $\pm 0{,}64\%$ при максимальном отклонении $+1{,}64\%$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ziegler K., Gellert H.-G., Lieb. Ann. Chem., 567, 195 (1950).
2. Flory P. J., J. Am. Chem. Soc., 62, 1561 (1940).
3. Mises R., Wahrscheinlichkeitsrechnung, 1, 146—150, Rosenberg M. S., N. Y. (1945).
4. Szwarc M., Levy M., Milkovich R., J. Am. Chem. Soc., 78, 2656 (1956).
5. Szwarc M., Litt M., J. physic. Chem., 62, 568 (1958).
6. Mises R., Wahrscheinlichkeitsrechnung, 1, 134—141, Rosenberg M. S., N. Y. (1945).
7. D'Ans J., Lax E., Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1949, S. 1878.
8. Schulz G. V., Z. physik. Chem., Abt. B, 30, 379, 385 (1935).
9. Pearson K., Tables of the Incomplete Gamma Function, His Majesty's Stationary Office, London (1922).
10. Dostal H., Mark H., Z. physik. Chem., Abt. B., 29, 299 (1935).

Глава XIV

ТРИНЕОПЕНТИЛАЛЮМИНИЙ [1]

Пфоль В. * [2]

Pfohl W., Lieb. Ann. Chem., **629**, 207, 1960

При нагревании до 200° в течение длительного времени под давлением триметилалюминий присоединяется к изобутилену, образуя тринеопентилалюминий. Последний разлагается на компоненты при нормальном давлении и температуре несколько выше 200°.

Гладкое образование несимметричных диалкилэтиленов при димеризации α-олефинов под действием каталитических количеств алюминийтриалкилов и другие явления указывают на то, что присоединения типа

$$R_2C{=}CH_2 + R'al \longrightarrow R_2R'C{-}CH_2al,$$

очевидно, невозможны. В связи с опытами, описанными в следующей главе настоящего сборника, были сделаны наблюдения, которые позволяют предположить, что триметилалюминий, очевидно, может соединяться с изобутиленом, образуя неопентилалюминий

$$(CH_3)_2C{=}CH_2 + CH_3al \longrightarrow (CH_3)_3C{-}CH_2al.$$

Действительно, при продолжительном нагревании триметилалюминия с изобутиленом до 200° образовывался продукт, который содержал наряду с метильными радикалами также значительное количество неопентильных радикалов, связанных с алюминием. При разгонке в вакууме триметилалюминий можно было отделить и получить практически чистый тринеопентилалюминий с удовлетворительным выходом в виде бесцветной жидкости. Содержание алюминия соответствовало теоретическому, и в результате гидролиза получено 3 моля газа на 1 атом алюминия. Газ содержал 98,8% неопентана и 1,2% метана. Образовались также высокомолекулярные неперегонявшиеся продукты, о которых речь будет идти ниже. Судя по этим результатам, между олефинами типа $R{-}CH{=}CH_2$ и $R_2C{=}CH_2$ не существует никаких принципиальных качественных различий в их поведении по отношению к алюминийтриалкилам, а лишь значительные количественные различия.

* Эта статья содержит часть диссертации Пфоля В. [2]. Содержание ее уже кратко излагалось Циглером К. [3]. Позднее Захаркин Л. и Гавриленко В. [4] повторили синтез неопентилалюминия и затем получили из этого алкилалюминия неопентилбромид.

Наиболее характерным свойством тринеопентилалюминия является его склонность к разложению на компоненты, из которых он образовался. Если нагревать его при атмосферном давлении, то при 210° (в жидкости) выделяется изобутилен и отгоняется триметилалюминий. Отсюда видно, что алюминийорганический синтез высших алюминийтриалкилов из низших и олефинов является, по существу, обратимым процессом

$$(CH_3)_2C{=}CH_2 + CH_3al \rightleftarrows CH_3{-}C(CH_3)_2{-}CH_2al$$

Таким образом, становится более оправданной установленная ранее [4] аналогия между реакциями al—H (у диалкилалюминийгидридов) и al—C по отношению к связи C=C. Рассмотренные процессы (образование и распад) соответствуют равновесию

$$(CH_3)_2C{=}CH_2 + alH \rightleftarrows (CH_3)_2CH{-}CH_2al.$$

Другие аналогичные реакции разложения будут рассмотрены в следующем разделе.

Не является случайным и то, что оказался возможным синтез тринеопентилалюминия именно из триметилалюминия и изобутилена. При попытке провести такую же реакцию с триэтилалюминием происходит присоединение

$$(CH_3)_2C{=}CH_2 + C_2H_5al \rightleftarrows (CH_3)_2(C_2H_5)C{-}CH_2al,$$

конкурирующее с равновесием реакции вытеснения

$$(CH_3)_2C{=}CH_2 + C_2H_5al \rightleftarrows (CH_3)_2CH{-}CH_2al + C_2H_4.$$

Хотя это равновесие значительно сдвинуто влево, в результате реакции образуется особенно активный этилен. При высоких температурах, необходимых для присоединения алюминийалкилов к изобутилену, этилен быстро превращается в высшие олефины. Поэтому триэтилалюминий исчезает из реакционной смеси быстрее, чем он может присоединиться к изобутилену. Из очень сложного продукта, полученного при подаче триэтилалюминия и избыток изобутилена при 180—190°, в конце концов удалось получить после гидролиза только 12,4% максимально возможного количества 2,2-диметилбутана $C_2H_5{-}C(CH_3)_3$. Это является доказательством того, что ожидаемое образование продукта

присоединения с четвертичным атомом углерода происходит в незначительной степени. При реакции изобутилена с триметилалюминием затруднений не наблюдается. Пассивность по отношению к связям C=C, характерная для триметилалюминия при 100—120°, при более высокой температуре — около 200° — преодолевается, так что синтез тринеопентилалюминия протекает довольно гладко.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тринеопентилалюминий. В автоклаве емкостью 500 *мл*, предварительно продутом азотом (заполнение осуществляется в токе азота через отверстие в крышке автоклава), нагревают 39,5 *г* триметилалюминия и 140 *г* изобутилена в течение 34 час. до 195—198°. После охлаждения и сброса газов получают 4,1 *л* метана и 95 *г* газа, конденсирующегося при —80°, содержащего 90% изобутилена и 10% неопентана (происхождение метана и неопентана см. в следующем разделе). Остающийся в автоклаве жидкий продукт реакции, окрашенный в светло-желтый цвет (82,7 *г*), содержит 17,1% алюминия. При перегонке в вакууме получают следующие фракции:

I	110°/20 *мм* рт. ст.	27,4 *г*, содержащих 15,4% Al
II	110—119°/20 *мм* рт. ст.	31,0 *г*, содержащих 12,05% Al
III	120° (температура бани)/0,5 *мм* рт. ст.	8,5 *г*, содержащих 11,3% Al
IV	Остаток	15,8 *г*, содержащих 32,6% Al

Фракции II и III повторно перегонялись при 0,5 *мм* рт. ст., т. кип. 52—54°. Найдено Al 11,30%, вычислено Al 11,25%. Результат гидролиза см. стр. 256. Анализ газов, полученных при гидролизе, производился при помощи масс-спектрометра.

Триэтилалюминий и изобутилен. В 250 *г* изобутилена, находящегося в автоклаве емкостью 2 *л*, нагретом до 184—188°, подают в течение 2 час. 45 мин. с помощью маленького впрыскивающего насоса смесь из 52 *г* триэтилалюминия и 75 *г* изобутилена и нагревают еще в течение 1 часа. После охлаждения было отведено 180,9 *г* газа, который конденсировался при —80° (изобутилен). Жидкое содержимое автоклава при нагревании до 30° под вакуумом дало еще небольшое количество летучих веществ. 35,4 *г* оставшейся жидкости добавляли по каплям в воду и образовавшиеся пары и газы пропускали через ловушку, охлажденную до —80°. Получено 1900 *мл* (н. т. д.) несконденсировавшегося газа (CH_4 70,7; C_2H_6 22,8; *изо*-C_4H_8 3,8; H_2 2,7%) и 24,4 *г* конденсата.

В конденсате при перегонке на колонке с вращающейся лентой, рассчитанной на низкую температуру, найдено 5607 *мл* изобутана, 341 *мл* *н*-бутана, 183 *мл* неопентана; соответствующие неопентильные радикалы, связанные с алюминием, образуются через CH_3al, который может получаться следующим образом:

$$C_2H_5(CH_3)_2C—CH_2al \rightleftarrows CH_3al + C_2H_5(CH_3)C{=}CH_2.$$

Из остающихся примерно 9 *г* жидкости при дальнейшей перегонке на обычной колонке с вращающейся лентой (50 *см*) получено 4 *мл* фракции, постоянно кипящей при 50°, — 2,2-диметилбутан. Этим доказывается промежуточное образование небольших количеств продукта присоединения $Al(C_2H_5)_3$ к изобутилену.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ziegler K. u. Mitarb., Lieb. Ann. Chem., **629**, 172 (1960), 36. Mitteilung.
2. Pfohl W., Dissertation, Techn. Hochschule Aachen (1956); Ziegler K., Angew. Chem., **68**, 721 (1956).
3. Захаркин Л. И., Гавриленко В. В., Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 166.
4. Ziegler K. u. Mitarb., Angew. Chem., **64**, 323—325 (1952).

Глава XV

ПИРОЛИЗ АЛЮМИНИЙТРИАЛКИЛОВ

Циглер К., Нагель К., Пфоль В.

Ziegler K., Nagel K., Pfohl W., Lieb. Ann. Chem., **629**, 210, 1960

1. Триметилалюминий при пиролизе отщепляет метан, причем образуются метиленовые, метиновые соединения и карбид алюминия.

2. Триизобутилалюминий разлагается:

а) если газообразные продукты разложения отводятся из системы, согласно схеме

$$Al(C_4H_9)_3 \longrightarrow Al(C_4H_9)_2H + C_4H_8 \longrightarrow Al + 1\frac{1}{2}H_2 + 3C_4H_8,$$

б) если процесс проводят под давлением, то вначале протекает реакция

$$(CH_3)_2CHCH_2al \longrightarrow CH_3al + CH_3{-}CH{=}CH_2,$$

и выделяющийся триметилалюминий далее разлагается с образованием продуктов, указанных в пункте 1.

3. Алюминий, получаемый в случае 2а, постоянно содержит небольшое количество карбида алюминия, так как одновременно с процессом 2а протекает процесс 2б, причем в зависимости от условий реакции количество выделяющегося карбида изменяется.

4. Вообще при температурах выше 200° реакция присоединения алюминийалкилов к олефинам становится обратимой и процесс усложняется вследствие вторичных реакций и одновременно протекающего расщепления alH.

ПИРОЛИЗ ТРИМЕТИЛАЛЮМИНИЯ

В последние годы Циглер, Нагель и Патейгер [1] показали, что метильные соединения лития и магния отщепляют при нагревании метан, превращаясь при этом в литий- или магнийметилен. Дальнейший пиролиз проходит сложным путем и, во всяком случае, не приводит к образованию истинных карбидов

Li_4C, соответственно Mg_2C. При этом уже указывалось, что триметилалюминий ведет себя несколько иначе. Конечным продуктом суммарной реакции является аморфный карбид алюминия

$$4Al(CH_3)_3 \longrightarrow Al_4C_3 + 9CH_4.$$

Этот результат был получен несколько лет назад при длительном нагревании жидкого триметилалюминия в автоклаве при 200—235°. Позже было обращено внимание на работу Еддапали и Шуберта [2], которые изучали пиролиз триметилалюминия в парах и также получили в качестве главных продуктов карбид алюминия и метан.

Приведенное выше уравнение пиролиза триметилалюминия выражает лишь суммарный процесс. Точнее, он протекает через ряд промежуточных стадий

$$Al(CH_3)_3 \longrightarrow CH_4 + CH_3{-}Al{=}CH_2$$

и соответственно, поскольку $CH_3{-}Al{=}CH_2$ как таковой не существует,

$$nAl(CH_3)_3 \longrightarrow nCH_4 + (CH_3{-}\underset{|}{Al}{-}\underset{|}{CH_2})_n,$$

$$2Al(CH_3)_3 \longrightarrow CH_4 + (CH_3)_2Al{-}CH_2{-}Al(CH_3)_2,$$

$$2nAl(CH_3)_3 \longrightarrow [Al_2(CH_2)_3]_n + 3nCH_4,$$

$$nAl(CH_3)_3 \longrightarrow (CH{\equiv}Al)_n + 2nCH_4 \text{ и т. д.}$$

Вообще как предварительные стадии образования карбида алюминия можно представить неограниченное число комбинаций групп $H_2C<$, $HC{\lessdot}$ и $>C<$ с соответствующим числом атомов $Al<$, причем трехмерная структура ограничивается метильными группами. Продукты такого рода получаются, по-видимому, при нагревании триметилалюминия в индифферентном углеводороде (например, в гексане) под давлением в течение длительного времени (6 суток) при умеренно высокой температуре (175—180°). При этом выделяется твердое с желтизной труднорастворимое аморфное при рентгеновском исследовании вещество, содержащее 48% алюминия, которое самовоспламеняется на воздухе и дает при гидролизе только метан. Карбид алюминия содержит 75% алюминия. Разложение твердых продуктов пиролиза высокопроцентной тяжелой водой дало 49,0% CH_3D, 29,0% CH_2D_2, 14,5% CHD_3 и 7,5% CD_4. Эти величины, полученные масс-спектроскопическим способом, не особенно точны, так как экспериментаторы не располагали образцами всех дейтерометанов для калибровки; однако несомненно, что анализируемое соединение представляет собой вещество, которое,

с одной стороны, содержит $\mathrm{Al}\lessgtr$ (Al с тремя связями), а с другой H_3C—, $H_2C=$, $HC\equiv$ и $>C<$. С этим твердым соединением [алюминий (метил-метилен-метин-карбид)] еще не раз придется встретиться.

Отщепление метана от металл-метиленов аналогично дегидратации гидроокисей металлов. При термическом разложении также наблюдается образование промежуточных ступеней между гидроокисями и окислами.

Отщепление насыщенных углеводородов (здесь метан) от алюминийтриалкилов наблюдалось до сих пор только для метилалюминиевых соединений. Аналогичное отщепление этана или пропана от триэтил- или трипропилалюмнння, очевидно, не идет, однако возможен переход группировки типа —$AlRCH_3$ в —$Al=CH_2$ (или $\left[-\overset{|}{Al}-\overset{|}{CH_2}\right]_n$) + RH. Для алкильных остатков с двумя и более атомами С у алюминия преобладает совсем иной, ниже подробно описанный распад на alH и олефин, который особенно ясно наблюдается у алюминийтриалкилов типа триизобутилалюминия.

ПИРОЛИЗ ТРИИЗОБУТИЛАЛЮМИНИЯ В ОТКРЫТОМ СОСУДЕ. ОБРАТИМОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ alH к C=C

Этот распад ограничивается вначале одной валентностью алюминия (образование диизобутилалюминийгидрида из триизобутилалюминия при 120—150°, см. стр. 11). Если диизобутилалюминийгидрид нагревать до 250°, то он распадается согласно уравнению

$$[(CH_3)_2CH-CH_2]_2AlH \longrightarrow 2(CH_3)_2C=CH_2 + 1\frac{1}{2}H_2 + Al$$

на алюминий, изобутилен и водород [3]. Такое ступенчатое отщепление изобутилена от триизобутилалюминия представляет собой процесс, обратный прямому синтезу триизобутилалюминия из алюминия, изобутилена и водорода.

Подобная реакция разложения была изучена уже несколько лет назад Циглером и Геллертом [3]. Ими было установлено, что в пределах обычных ошибок опыта на 1 моль диизобутилалюминийгидрида выделяется точно 3,5 моля газа, и этот газ, как и следовало ожидать, содержит изобутилен и водород в отношении 4 : 3. На основании этих результатов было сделано предположение [3], что если сочетать растворение технического алюминия при действии изобутилена и водорода с разложением изобутилалюминиевых соединений на компоненты, то может появиться возможность рафинировать алюминий по способу, аналогичному способу рафинирования железа через его карбонил (см. стр. 267).

ПИРОЛИЗ ТРИИЗОБУТИЛАЛЮМИНИЯ В ЗАКРЫТОМ СОСУДЕ. ОБРАТИМОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ Al—C к C=C

Если триизобутилалюминий нагревать в закрытом сосуде, лучше в присутствии небольшого количества изобутилена, т. е. в условиях, при которых существенный сдвиг равновесия

$$(\text{изо-}C_4H_9)_3Al \rightleftarrows (\text{изо-}C_4H_9)_2AlH + \text{изо-}C_4H_8$$

вправо невозможен, то при 200—220° наблюдается реакция разложения, очень сильно отличающаяся от описанной выше. Газы пиролиза содержат много метана (0,6 моля на 1 моль триизобутилалюминия); водород отсутствует; вероятно, он был израсходован в реакционной смеси на гидрирование. Жидкие продукты реакции содержат твердый желтоватый осадок, по своему виду очень похожий на продукт частичного пиролиза триметилалюминия (44,3% Al). 62% алюминия, присутствовавшего вначале в виде органического производного, переходят в твердый остаток. При гидролизе этого остатка образуется значительное количество метана, а именно 1,07 моля на 1 *г-ат* алюминия. Кроме того, образуется неопентан в количестве, соответствующем 10% метана. Это наблюдение в связи с приводимым ниже объяснением общего хода пиролиза было поводом к исследованию возможности присоединения триметилалюминия к изобутилену с получением тринеопентилалюминия.

Аналогичное образование метана наблюдается при пиролизе три-(2-метилпентил)-алюминия $Al[H_2CCH(CH_3)C_3H_7]_3$ (полученного из «димерного пропилена»). Вместо желтого, труднорастворимого твердого вещества образуется желтая не поддающаяся перегонке смола, которая растворена в образовавшихся одновременно жидких углеводородах. Углеводороды можно удалить путем перегонки. Оставшаяся смола дает при гидролизе метан.

Эти явления легко понять исходя из представления об обратимости алюминийорганического синтеза (см. предыдущий раздел, стр. 256). Триизобутилалюминий можно рассматривать как продукт присоединения триметилалюминия к пропилену

$$CH_3CH=CH_2 + CH_3al \rightleftarrows (CH_3)_2CH-CH_2al.$$

Так как реакция обратима, то триметилалюминий, стоящий слева, при высоких температурах может быть полностью удален из системы с отщеплением метана и образованием метиленовых соединений или с глубоко идущим разложением.

Однако триметилалюминий может также присоединять постоянно присутствующий в системе изобутилен с образованием неопентилалюминия.

Отщепление метана

$$\rangle Al-CH_3 + H_3C-\underset{|}{Al}-CH_2-C(CH_3)_3 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \rangle Al-CH_2-\underset{|}{Al}-CH_2-C(CH_3)_3 + CH_4$$

приводит к образованию неопентильных групп в твердом остатке. Поскольку свободный неопентан в газах пиролиза отсутствует, такие процессы, как

$$\rangle Al-CH_3 + \rangle Al-CH_2-C(CH_3)_3 \longrightarrow \rangle Al-CH_2-Al\langle + C(CH_3)_4$$

или

$$2\rangle Al-CH_2-C(CH_3)_3 \longrightarrow \rangle Al-\underset{C(CH_3)_3}{\underset{|}{CH}}-Al\langle + C(CH_3)_4$$

очевидно, не идут. Это объясняется тем, что в продуктах разложения остатка тяжелой водой масс-спектрометрически обнаруживается только монодейтеропентан.

Пропилен в условиях опыта не остается неизменным. При перегонке продуктов реакции, имеющих углеводородный характер (в которых был суспендирован твердый осадок), идентифицированы следующие углеводороды:

$$H_2C=\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}-CH_2-CH_2-CH_3 \quad и \quad H_2C=\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}-CH_2-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3$$

2-Метилпентен-1 и 2,4-Диметилпентен-1

Как первый продукт, названный выше «димерный пропилен», так и второй получаются из продукта присоединения триизобутилалюминия к пропилену. Кроме того, обнаружены осколки молекул, содержащих C_3.

При пиролизе три-(2-метилпентил)-алюминия (не считая расщепления alH) возможен распад в двух направлениях:

$$CH_3-CH_2-CH_2-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-al \begin{cases} \xrightarrow{I} CH_3-CH_2-CH_2-CH=CH_2 + CH_3al \\ \xrightarrow{II} CH_3-CH_2-CH_2-al + \underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}=CH_2 \end{cases}$$

Распад по схеме II представляет собой процесс, обратный образованию этого соединения (стадия каталитической димеризации

пропилена). Такого распада не наблюдается, так как трипропилалюминий, очевидно, более стойкий, чем триметилалюминий. Реакция протекает в основном по схеме I; триметилалюминий здесь также удаляется в результате необратимого отщепления метана. Остальные продукты разложения изменяются при высокой температуре реакции настолько сложно, что исследования образующихся жидких углеводородов могут дать очень мало сведений о фактическом протекании процесса.

ПИРОЛИЗ ТРИ-(2-ЭТИЛГЕКСИЛ)-АЛЮМИНИЯ

Описанными опытами удавалось доказать только первичный распад триметилалюминия. Чтобы показать, что главная предпосылка обратимости алюминийорганической достройки углеводородной основы верна, был поставлен эксперимент, при котором отщепление метилалюминиевых соединений невозможно.

Смеси три-(2-этилгексил)-алюминия с 2-этилгексеном-1 при соответствующем выборе количественных соотношений представляют собой жидкости с температурами кипения ~170°. В этих условиях в жидкости одновременно находятся указанный триалкилалюминий, соответствующий гидрид и олефин. При этом возможны следующие реакции разложения:

$$(C_4H_9-\underset{C_2H_5}{\underset{|}{CH}}-CH_2)_3Al \xrightleftharpoons{(2)} (C_4H_9)_3Al + 3CH_3-CH_2-CH=CH_2$$

$$\xrightleftharpoons{(3)} 3C_4H_9-CH=CH_2 + (C_2H_5)_3Al$$

$$\updownarrow (1a)$$

$$C_4H_9-\underset{C_2H_5}{\underset{|}{C}}=CH_2 + (C_4H_9-\underset{C_2H_5}{\underset{|}{CH}}-CH_2)_2AlH \xrightarrow{(1б)} 3C_4H_9-\underset{C_2H_5}{\underset{|}{C}}=CH_2 + Al + 1\frac{1}{2}H_2$$

Распад (1а) и (1б) с осаждением алюминия и выделением водорода заметен уже при 170°. Поскольку процесс распада ускоряется каталитически металлическим алюминием, его протекание постепенно ускоряется. Процессы (2) и (3) приводят к образованию систем: бутилен + бутилалюминий (обратимость первой стадии димеризации бутилена) и гексен + триэтилалюминий. Эти алюминийалкилы образуются в присутствии 2-этилгексена при сравнительной высокой температуре (170°), так что последовательные реакции:

$$C_4H_9(C_2H_5)C=CH_2 + C_2H_5al \longrightarrow C_4H_9(C_2H_5)CH-CH_2al + C_2H_4$$

и

$$C_4H_9(C_2H_5)C=CH_2 + C_4H_9al \longrightarrow C_4H_9(C_2H_5)CH-CH_2al + C_4H_8$$

должны идти тотчас же, т. е. следует ожидать выделения из реакционной смеси этилена и бутилена. Это действительно так. Вначале этилен и бутилен образуются в отношении 1 : 2, позже — 1 : 1. Наряду с этим увеличивается количество выделяющегося водорода (см. выше). Чтобы поддерживать постоянную температуру кипения смеси, необходимо отгонять образующийся по схемам (1а) и (1б) 2-этилгексен. Из дистиллята можно легко отогнать гексеновую фракцию (т. кип. 56—68°), в которой методом инфракрасной спектроскопии и газохроматографическим анализом обнаруживается смесь всех изомерных гексенов с двойной связью в положениях 1, 2 и 3. Перемещение двойной связи объясняется известным каталитическим действием алюминийтриалкилов при высоких температурах.

Этим опытом удалось точно доказать расщепление 2-этилгексильных радикалов в обоих возможных направлениях ($2 \times C_4$, $C_6 + C_2$). Решающее значение для успеха имело то обстоятельство, что продукты по ходу реакции удалялись из реакционной смеси. В этом заключается отличие этих опытов от опытов в автоклавах, где состав олефинов, являющихся продуктами разложения, совсем не ясен. Еще лучшие результаты, вероятно, можно получить с высшими гомологами 2-этилгексилалюминия и соответственно 2-этилгексена, так как в приготовленных из них реакционных смесях триалкилалюминий лучше стабилизируется большим избытком олефина и, несмотря на это, может быть установлена необходимая высокая температура опыта (170—180°).

ПИРОЛИЗ АЛЮМИНИЙТРИАЛКИЛОВ С ПРЯМОЙ ЦЕПЬЮ (ТРИПРОПИЛАЛЮМИНИЙ)

Как изложено на стр. 89—90, спонтанное alH-расщепление протекает легче в направлении ряда

$$\underset{\displaystyle H}{\overset{}{H_2C}}—CH_2—al \qquad R—\underset{\displaystyle H}{CH}—CH_2—al \qquad R_2\underset{\displaystyle H}{C}—CH_2—al$$

так, что прочность связи выделенного атома водорода уменьшается в направлении того же ряда. С этим рядом можно сопоставить полностью аналогичный ряд

$$\underset{\displaystyle R}{H_2C}—CH_2—al \qquad R—\underset{\displaystyle R}{CH}—CH_2—al \qquad R_2\underset{\displaystyle R}{C}—CH_2—al$$

Описанная в настоящей работе ярко выраженная термическая неустойчивость тринеопентилалюминия соответствует легкому распаду триизобутилалюминия на диизобутилалюминийгидрид и изобутилен. Для средних членов обоих рядов отщепление олефина идет уже заметно труднее. Наконец, отрыв молекулы этилена от $R—CH_2—CH_2—al$ идет еще труднее, так же как отрыв молекулы пропилена или бутилена от трипропил- и трибутилалюминия (см. стр. 90). При этом, очевидно, не может даже идти речи о том, что высшие алюминийтриалкилы могут легко расщепляться на этилен и низшие алюминийтриалкилы в направлении, обратном реакции достройки. Однако в газах, образующихся при нагревании трипропилалюминия в гексане до 220—225°, наряду с 46,5% пропана и 21,1% метана можно обнаружить также 16,8% этана. Остаток состоит из 7,4% изобутана, 4,8% изобутилена, 1,6% 2-метилпентана, 0,9% 2-метилпентена-1 и 0,9% водорода.

Распад трипропилалюминия в сравнимых условиях протекает во много раз медленнее, чем распад триизобутилалюминия, что полностью соответствует приведенным выше рассуждениям. Метан и этан соответствуют ожидаемым осколкам C_1 и C_2, причем этан мог образоваться из первично образующегося этилена следующим путем:

$$C_2H_4 + C_3H_7al \longrightarrow C_2H_5al + C_3H_6,$$
$$C_2H_5al + CH_3al \longrightarrow CH_2al_2 + C_2H_6$$

(аналогично может образоваться также и пропан, если он не является продуктом гидрирования пропилена, освобождающегося при полном разложении трипропилалюминия). Характерным также является образование заметных количеств *изо*-C_4-углеводородов. Они должны получиться из изобутилалюминиевых соединений (CH_3al + пропилен). Таким образом, распад цепи C_3 в трипропилалюминии на $C_1 + C_2$ доказан косвенным путем.

Опыты, описанные в трех последних разделах, показывают, что в алюминийорганическом синтезе углеводородной основы следует выбирать температуру не выше 150—180°. При более высоких температурах могут возникнуть различные осложнения вследствие распада алюминийорганических соединений, а также возможных дальнейших реакций выделяющихся продуктов, идущих в других направлениях.

ПОЛУЧЕНИЕ ЧИСТОГО АЛЮМИНИЯ ИЗ ТРИИЗОБУТИЛАЛЮМИНИЯ ИЛИ ДИИЗОБУТИЛАЛЮМИНИЙГИДРИДА

Открытие новой реакции расщепления триизобутилалюминия с образованием метиленалюминиевых соединений и т. п. вызывает сомнение в том, насколько может быть осуществлено предложение Циглера и Геллерта [3] о рафинировании алюминия на основе процессов образования и распада триизобутилалюминия. Во всяком случае, процесс

$$[(CH_3)_2CH—CH_2]_3Al \longrightarrow (CH_3)_2C{=}CH_2 + [(CH_3)_2CH—CH_2]_2AlH$$

протекает гладко уже при температурах, при которых отщепляется изобутилен; он не усложняется за счет реакций разложения, идущих в других направлениях. Во второй стадии при 200—250° диизобутилалюминийгидрид разлагается на алюминий, изобутилен и водород. Можно предположить, что изобутилен хотя бы в незначительной степени будет присоединяться к еще не разложившемуся гидриду. Реакция распада образовавшегося таким образом триизобутилалюминия при высокой температуре будет протекать в другом направлении. Распад изобутильных групп в диизобутилалюминийгидриде также может идти другим путем. В любом случае здесь образуются соединения, из которых в конечном счете получается карбид алюминия.

Первые опыты Циглера и Геллерта ясно показывают, что подобные усложняющие побочные реакции не должны протекать в значительной степени, так как (в пределах ошибки опыта) при разложении диизобутилалюминийгидрида получается теоретическое количество газов, которые (опять-таки в пределах ошибки опыта) имеют теоретический состав (изобутилен : $H_2 = 4:3$). Вообще говоря, здесь речь идет исключительно о полуколичественных опытах, проведенных в препаративной лаборатории, и очень возможно, что упомянутое усложнение могло иметь место в незначительной степени. Это означает, что по предложенному способу алюминий можно очистить от всех металлов, включая кремний, но ценой некоторого загрязнения карбидом алюминия. Это обстоятельство совсем нежелательно, так как карбид алюминия сильно ухудшает свойства алюминия.

Подробная проверка показала, что если диизобутилалюминийгидрид разлагать при нормальном давлении и температуре 243—247°, то можно в выделяющемся газе наряду с установленным при помощи обычного газового анализа теоретическим содержанием 57% H_2 и 43% изобутилена с помощью масс-спектрометра четко обнаружить пропилен (около 0,2% и метан около 0,02%). Порошкообразный алюминий, остающийся в сосуде, где проводилось разложение, дает при обработке кислотой водород, содержащий 0,3% метана (определено масс-спектрометрическим способом). Отсюда следует, что содержание углерода в алюминии 0,2% и соответственно содержание карбида 0,8%. Если капать диизобутилалюминийгидрид в нагретую до 340° кварцевую колбу так, чтобы каждая капля быстро разлагалась, то результат еще менее благоприятный. Содержание углерода в алюминии возрастет до 1%, содержание карбида до 4%.

Затем было изучено разложение диизобутилалюминийгидрида в парах. С этой целью в циркуляционной аппаратуре через гидрид пропускали водород при 160° и затем при 300° над нагретой гладкой алюминиевой поверхностью. Выделяющийся алюминий образовывал блестящую фольгу, которая с трудом отделялась от подложки. Выделяющийся при растворении в кислоте фольги водород содержал 0,03% метана, что соответствовало 0,02% углерода и 0,08% карбида в алюминии. Несколько лучший результат был достигнут при работе в вакууме без газа-носителя (водорода). В алюминии, отложенном на алюминиевой поверхности из паров диизобутилалюминийгидрида, при 1—1,5 *мм* рт. ст. и 340° содержание карбида снизилось до 0,04%. Эти результаты подтверждают предположения Циглера и Геллерта [3].

При испытании пробы такого алюминия на устойчивость к коррозии оказалось, что по своему характеру полученный таким способом алюминий аналогичен алюминию, полученному электролитическим способом.

Таким образом, можно сказать, что рафинирование алюминия путем образования и последующего разложения диизобутилалюминийгидрида и триизобутилалюминия может иметь перспективу практического применения только в сочетании с пока еще не найденным простым способом последующего удаления карбида алюминия. Напротив, обработка нагретых металлических деталей парами диизобутилалюминийгидрида при пониженном давлении (или парциальном давлении) пригодна для поверхностного алюминирования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пиролиз триметилалюминия с целью получения карбида алюминия (К. Нагель)

15,4 *г* (0,214 моля) триметилалюминия, помещенные в атмосфере азота в стеклянную ампулу с верхним открытым концом, переносят в автоклав емкостью 200 *мл*. После вытеснения из автоклава воздуха для предупреждения вытекания жидкости из ампулы чистым азотом создают давление 6 *ат* и нагревают. При этом отщепляется метан, который (вначале в смеси с азотом) время от времени спускают. Опыт протекал следующим образом:

72 часа	при 170°	6,4 *л* (н. т. д.)
19 час.	при 180°	1,4 »
20 час.	при 200°	1,0 »
24 часа	при 220—235°	1,1 »

Всего в течение 135 час. получено 9,9 *л* (н. т. д.) метана = 0,43 моля.

При образовании Al_4C_3 должно выделиться 0,48 моля метана, при образовании AlCH — 0,428 моля. Несмотря на хорошее совпадение со второй величиной, опытные данные скорее

соответствуют образованию Al_4C_3, так как в холодной части капилляра было обнаружено немного отогнанного из автоклава неразложившегося триметилалюминия.

Остаток после разложения (7,6 *г*) находился большей частью в стеклянной ампуле (6,6 *г*) и частично в свободном пространстве автоклава. Он представлял собой желтовато-коричневую полупрозрачную массу, очень сильно напоминающую аморфную модификацию карбида алюминия. Он не воспламенялся на воздухе и легко растирался в порошок. При образовании Al_4C_3 должно получаться 7,7 *г*, при образовании AlCH — 8,4 *г* остатка. Остаток содержал 67% Al (если считать на Al_4C_3, то это составляет 75%, если считать на AlCH — 69%). При растворении этого остатка в разбавленной серной кислоте образуется 259 *мг* вещества (с содержанием 172 *мг* = 6,4 *ммоля* Al) и 113 *мл* (н. т. д.) (5,05 *ммоля*) CH_4. Соотношение Al/C = 1,27 (рассчитано для Al_4C_3 = 1,33, для AlCH = 1,0). При растворении в серной кислоте оставалось немного маслянистой жидкости. Очевидно, остаток представлял собой карбид алюминия, несколько загрязненный маслянистыми продуктами разложения.

Частичный пиролиз триметилалюминия (Пфоль В.)

14,8 *г* (0,205 моля) триметилалюминия, растворенного в 50 *мл* гексана, нагревали в автоклаве из высококачественной стали до 175—180°. Через 4 суток давление поднималось до 21 *ат*, через 5 суток — до 25 *ат*, через 6 суток становилось равным 29 *ат*. После охлаждения получали 2170 *мл* (н. т. д.) чистого метана. Содержимое автоклава состояло из 39,9 *г* жидкости (из которой при перегонке был выделен гексан и 9,9 *г* триметилалюминия) и 2,5 *г* сухого твердого остатка, который после промывки гексаном и высушивания содержал 48% алюминия. Содержание углерода (найденное по количеству метана, выделившемуся при гидролизе) было равно 37%. Остальные 15% остатка представляли собой не только водород, но, вероятно, и кислород (вследствие окисления). Результаты дейтеролиза описаны в общей части.

Пиролиз триизобутилалюминия в закрытом сосуде (Пфоль В.)

132 *г* (0,667 моля) триизобутилалюминия вместе со 150 *г* (2,68 моля) изобутилена нагревали в автоклаве из качественной стали емкостью 1 *л* до 220—230° в течение 22 суток. После охлаждения оставшийся изобутилен и вновь образовавшиеся газы пропускали через ловушку, охлаждаемую до —80°, и получали 160 *мл* конденсата. Неконденсирующиеся газы собирали в газометре [8790 *мл* (н. т. д.) = 0,3925 моля].

Состав несконденсировавшихся газов (определен масс-спектрометрическим способом)

	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_3H_6	*изо*-C_4H_{10}	*изо*-C_4H_8	$C(CH_3)_4$
Количество, об. % . .	94,9	Следы	1,9	0,5	0,7	2,0	Следы
Количество, моли . .	0,3725	—	0,0075	0,0018	0,0028	0,0078	—

Состав конденсата

	C_3H_8	C_3H_8	*изо*-C_4H_{10}	*изо*-C_4H_8
Количество, об. %	4,6	0,8	18,4	76,2
Количество, моли	0,1319	0,0229	0,5275	2,184

В автоклаве оставалась суспензия желтовато-белого твердого вещества в жидкости желтого цвета. Содержимое автоклава выдавливали азотом, 49 *г* жидкости перегоняли при 15 *мм* и 60° и получали 36 *г* дистиллята, собираемого в охлаждаемом приемнике. Оставался желтый маслянистый вязкий остаток 13 *г*, содержащий 17,6% Al. Дистиллят (36 *г*) перегоняли на колонке высотой 1 *м*. После получения небольшого предгона, собранного при 62—64° (2-метилпентен-1) было получено 20 *мл* постоянно-кипящей при 81,8° фракции с n_D^{20} = 1,3968. Ожидаемый 2,4-диметилпентен-1 имеет т. кип. 81°, n_D^{20} = 1,3970. Твердый желтоватый остаток содержит 44,3% Al, и из 1 *г* его выделяется 495 *мл* (н. т. д.) газа (т. е. 1,35 моля на 1 *г-ат* алюминия).

Состав газа (определен масс-спектроскопическим способом)

	CH_4	$C(CH_3)_4$	*изо*-C_4H_{10}	*изо*-C_4H_8	H_2	C_3H_8
Количество, об. %	79	6,9	5,7	3,6	3,4	1,3

Опыты без добавки изобутилена или в гексановом растворе проводились аналогично.

Описание аналогичного опыта разложения три-2-метилпентилалюминия не приводится.

Пиролиз три-(2-этилгексил)-алюминия при нормальном давлении (Пфоль В.)

67 *г* (550 *мэкв*) три-(2-этилгексил)-алюминия в смеси с 14,5 *г* 2-этилгексена-1 нагревали с обратным холодильником в атмосфере защитного газа на бане, имевшей температуру 210—212°. Жидкость в обратном холодильнике — прокачиваемое дизельное масло с температурой 65—69°. Выделяющиеся пары и газы из холодильника пропускают в охлаждаемый до 0° приемник, имеющий внизу кран для спуска конденсата, соединенный с ртутным газометром. Опыт длился в общей сложности 624 часа, причем температура кипящей жидкости вначале снизилась с 171 до 159°. Всего выделилось, если не считать небольшого количества аргона (защитный газ), 3893 *мл* (н. т. д.) газа, который был собран

порциями по 400—500 *мл* и проанализирован. Состав газа по ходу опыта изменялся. Три отдельные пробы в начале, в середине и в конце опыта содержали

	Количество, %		
Бутен-1	36	12	3,4
Этилен	16,2	10	3,6
Водород	[illegible]	78	93

Общий состав был следующим: C_4H_8 9,9, C_2H_4 8,5, H_2 81,6 об. %, соответственно 384 *мл* (17,2 *ммоля*) C_4H_8, 332 *мл* (14,8 *ммоля*) C_2H_4 и 3180 *мл* (142 *ммоля*) H_2. В газах обнаружено около половины максимально возможного количества водорода и соответственно по 3% этилена и бутилена. В охлаждаемой ловушке найдено 22,4 *г* жидких углеводородов, которые были перегнаны на колонке с вращающейся лентой высотой 50 *см* и разделены при т. кип. 59—68° на 7 фракций.

Фракции	I	II	III	IV	V	VI	VII
Т. кип., °С	59	63	65	66	67	67,8	[illegible]
Количество, *мл*	0,2	0,1	0,15	0,25	0,30	0,35	0,85
n_D^{20}	1,3872	—	1,3905	—	1,3924	1,3939	1,3953

Остаток представлял собой 2-этилгексен-1. Фракции I, V и VII идентифицировали методом газовой хроматографии.

Состав, %

	Гексен-1	*транс*-Гексен-2	*цис*-Гексен-2	*цис*-Гексен-3	Не идентифицируемо
I	44,6	—	2,8 [б]	15,8	36,8
V	5,0	44,2	13,6	[а]	5,9
VII	—	63,6	27,0	[а]	9,4

[а] Может присутствовать небольшое количество *цис*- и *транс*-гексенов-3 в *цис*- и *транс*-гексенах-2.

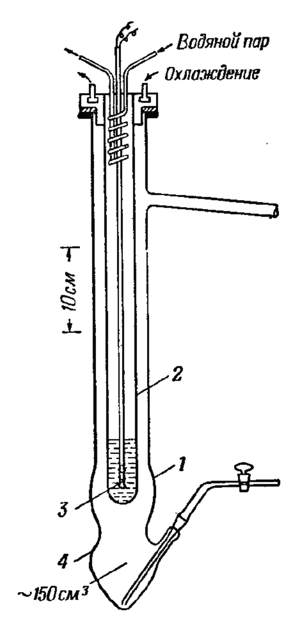
[б] Сумма *цис*-, *транс*-изомеров.

Пиролиз трипропилалюминия (Пфоль В.)

16 *г* (0,102 моля) трипропилалюминия в 50 *мл* гексана нагревали в автоклаве емкостью 200 *мл* при 220—225° в течение 27 час. Всего выделилось 1550 *мл* газа, состав которого приведен на стр. 267.

Получение металлического алюминия пиролизом диизобутилалюминийгидрида (Пфоль В.)

Простое разложение жидкого диизобутилалюминийгидрида при 240—250° подробно описано в общей части. Для разложения в парах применялось приспособление, показанное на рисунке. Стеклянный реакционный сосуд *1* в верхней своей части снабжен плоским шлифом. В этот сосуд вставлена закрытая снизу алюминиевая трубка, сверху снабженная фланцем. Между фланцем и плоским шлифом находится резиновое уплотнительное кольцо. В алюминиевую трубку введена нагревательная спираль *3* и термопара, которая на рисунке не показана. Для того чтобы иметь постоянную температуру разложения, в качестве теплоносителя в алюминиевой трубке применен кипящий фенантрен. В верхней части алюминиевой трубки находится плотно прилегающий к ней медный охлаждающий змеевик, через который пропускают водяной пар (температура плавления фенантрена 96°). Металлический фланец полый и охлаждается водой. Диизобутилалюминийгидрид нагревают на масляной бане, помещая его в нижнюю часть стеклянного сосуда *4*. Боковой отвод из сосуда — это газоотводная трубка.



Аппарат для разложения паров диизобутилалюминийгидрида.

Для разложения в токе водорода эту колбу подсоединяют к установке, описанной на стр. 109 (рис. 7). Она состоит из мембранного насоса, ротаметра, реакционного сосуда, трех приемников (из которых первый охлаждается до —20°, второй до —80° и третий — жидким воздухом), а также возвратной линии к насосу с боковым отводом к ртутному газометру.

В реакционную колбу помещают 25 *мл* диизобутилалюминийгидрида при 160°. К началу опыта вся установка уже должна быть заполнена сухим чистым азотом (скорость циркуляции 100 *л/час*). В течение 16 час. разлагается 8 *г* диизобутилалюминийгидрида. Более подробно это изложено в общей части (см. стр. 267—269).

Для разложения в вакууме отсоединяют циркуляционный насос, ротаметр, газоотводную трубку и газометр и последний

18 Зак. 2658.

приемник присоединяют к небольшому ротационному масляному насосу. Из алюминиевой трубки удаляют фенантрен. Затем в нее вводят большую нагревательную спираль и нагревают до 340°. В нагревательной бане поддерживают температуру 140—142°, остаточное давление 1—1,5 *мм* рт. ст. В течение 5 час. разлагается 15 *г* диизобутилалюминийгидрида.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ziegler K., Nagel K., Patheiger M., Z. anorg. allg. Chem., **282**, 345 (1955).
2. Yeddanapalli L. M., Schubert C. C., J. Chem. Physics, **14**, 1 (1946).
3. Ziegler K., Gellert H. G., Angew. Chem., **67**, 424 (1955).

Глава XVI

РЕАКЦИИ АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С АЦЕТИЛЕНОВЫМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ

Вильке Г., Мюллер Г. [1]

Wilke G., Müller H., Lieb. Ann. Chem., **629**, 222, 1960

Алюминийтриалкилы легко присоединяются к ацетилену; при этом образуется алюминийорганическое соединение с алкенильным остатком. Аналогичные соединения получаются в результате присоединения диалкилалюминийгидрида к моно- или дизамещенным ацетиленам. Такие продукты присоединения могут также присоединять диалкилалюминийгидриды по двойным связям алкенильных групп с образованием соединений типа $[\rangle Al-]_2CH-CH_2R$. Тетразамещенные бутадиены могут быть синтезированы по реакции диалкилалюминийгидрида с дважды замещенными ацетиленами (молярное соотношение 1 : 2). Также могут быть получены гексазамещенные бензолы тримеризацией дизамещенных ацетиленов, катализируемой диалкилалюминийгидридом.

В ходе исследований возможности проведения реакций между олефинами и алюминийорганическими соединениями (см. [2], а также гл. VII, X и XII настоящего сборника) было интересно изучить также отношение ацетилена к алюминийтриалкилам.

Первые опыты в этом направлении были сделаны Циглером и Нагелем [3] уже в начале работ с алюминийтриалкилами. Они установили, что при пропускании ацетилена через триэтилалюминий при 150° происходит реакция. Объяснения процесса они в то время не дали. В гл. XII настоящего сборника описано благоприятное действие незначительных количеств ацетилена на процесс каталитической димеризации этилена до α-бутена в присутствии триэтилалюминия и никеля. Это явилось прямым поводом к тому, чтобы детально изучить реакции между алюминийорганическими соединениями и ацетиленом. Однако в результате проведенной работы авторы не смогли объяснить описанного выше эффекта от добавки этилена, и по возможности старались полнее изучить реакции алюминийтриалкилов в различных направлениях.

Часть результатов — стереоспецифическое присоединение диалкилалюминийгидридов к диалкил- или диарилацетиленам [4], а также получение углеводородов, содержащих дейтерий, через

алюминийорганические соединения [5] — уже опубликована. О дальнейших опытах коротко упомянуто Циглером [6] в обзорной статье. Ниже приводятся результаты остальных экспериментов.

РЕАКЦИИ АЦЕТИЛЕНА С АЛЮМИНИЙТРИАЛКИЛАМИ

Начало реакции этилена с триэтилалюминием при нормальном давлении может быть обнаружено с помощью чувствительных измерительных приборов уже при 80°. Однако скорость, необходимая для препаративного использования этой реакции, достигается только при 150°, что видно из опытов по каталитической димеризации этилена с помощью одного триэтилалюминия (см. стр. 216). Если опыт проводить так, как первоначально проводили Циглер и Нагель [3], то ацетилен реагирует с триэтилалюминием в аналогичных условиях, но ясных результатов получить не удается, так как в этом случае реакция протекает неуправляемо и получаются полимеры неопределенного строения. С другой стороны, если ацетилен пропускать через триэтилалюминий при комнатной температуре, то никакого поглощения не наблюдается. Если температуру повышать постепенно, то при 40—60° начинается очень бурная реакция с поглощением ацетилена и реакционную смесь необходимо охлаждать для отвода тепла реакции. При этих условиях идет гладкая реакция с поглощением точно 1 моля ацетилена на 1 моль триэтилалюминия. По достижении этого соотношения дальнейшее поглощение прекращается. Если продукт реакции разложить этиловым спиртом, то на 1 атом алюминия выделяется 2 *экв* этана и 1 *экв* бутена-1, т. е. триэтилалюминий легко присоединяется к ацетилену с образованием диэтилалюминийбутен-1-или-1:

$$(C_2H_5)_2\,Al{-}C_2H_5 + HC{\equiv}CH \longrightarrow (C_2H_5)_2\,Al{-}CH{=}CH{-}C_2H_5. \qquad (1)$$

Таким образом, ацетилен по отношению к триэтилалюминию значительно реакционноспособнее, чем этилен, т. е. система электронов тройной связи в ацетилене легче взаимодействует с электрононенасыщенным атомом алюминия, чем система электронов двойной связи в этилене, если исходить из представления [7], что эти реакции начинаются у электрононенасыщенного атома алюминия в триалкилалюминии. Присоединение происходит только в одном направлении, и даже «кислые» атомы водорода ацетилена не мешают. Ацетилид алюминия не образуется даже в результате побочной реакции, так как при расщеплении выделяется этан. В этом отношении проявляется резкое различие в поведении алюминийтри- и магнийдиалкилов; последние образуют только ацетилиды.

Диэтилбутенилалюминий — первое соединение из нового типа алюминийтриалкиленов с двойной связью в непосредственном соседстве с алюминием. По своим свойствам алюминийтриалкилены очень отличаются от алюминийтриалкилов. Так, при описанных условиях поглощения больше одной молекулы ацетилена не наблюдается. Это объясняется тем, что одна валентность алюминия соединена с углеродным атомом, у которого имеется двойная связь, и поэтому реакционная способность обеих других связей Al—C сильно понижается, т. е. винильная группа оказывает действие, аналогичное действию атома галогена, OR- или NR_2-группы. Если предположить, что все реакции алюминийтриалкилов начинаются со взаимодействия между реагентом и незаполненными электронными уровнями алюминия, то можно сказать, что присутствие винильного заместителя больше не в состоянии влиять на тройную связь другой молекулы ацетилена. Незаполненные электронные уровни оказываются насыщенными каким-то меж- или внутримолекулярным образом. Подобное явление обнаружено и при реакции диэтилбутенилалюминия с диэтиловым эфиром. При смешении обоих компонентов хотя тепловой эффект и проявляется, однако он составляет только 7,5 *ккал/моль* по сравнению с теплотой образования эфирата триэтилалюминия, равной ~11 *ккал/моль*. В соответствии с этим эфират ненасыщенного алюминийорганического соединения недостаточно стабилен и может разлагаться на компоненты в высоком вакууме. При этом пока весь эфир количественно не будет отогнан в ловушку, охлаждаемую жидким воздухом, сам диэтилбутенилалюминий (молекулярный вес 140) в течение длительного времени перегоняться не будет. Напротив, при тех же условиях можно отогнать значительное количество трипропилалюминия, имеющего более высокий молекулярный вес (156).

Незначительное давление паров, относительно низкая энергия образования и отсутствие дальнейшего присоединения ацетилена однозначно указывают на то, что диэтилбутенилалюминий должен быть в значительной степени ассоциирован. Определение молекулярного веса это подтвердило. При +5° и в 0,03 *M* растворе в бензоле степень ассоциации составляет 2 и увеличивается в 0,1 *M* растворе до 2,5. У триэтилалюминия степень ассоциации при тех же условиях не выше 2 [8].

Причину ассоциации следует искать в двойной связи, находящейся вблизи атома алюминия, которая, вероятно, сильно поляризована и может вступить во взаимодействие с незаполненными электронными уровнями атома алюминия, принадлежащего второй молекуле, так что образуется комплекс с относительно высокой энергией ассоциации (см. формулу). Инфра-

красный спектр *

$$>Al^{-}\text{—}CH\text{—}CH^{+}\text{—}C_2H_5 \quad \downarrow \quad >Al\text{—}$$

чистого диэтилбутенилалюминия и его эфирата очень хорошо подтверждает это предположение, потому что полоса спектра поглощения 1655 *см*$^{-1}$, характеризующая *цис*-1,2-диалкилэтилены, сдвинута в спектре диэтилбутенилалюминия в сторону меньших волновых чисел (1553 *см*$^{-1}$), что соответствует разрыхлению связи, вызванному поляризующим действием атома алюминия. При образовании эфирата связь атома алюминия вновь ослабляется, так что следствием этого является известное упрочнение двойной связи, о чем свидетельствует инфракрасный спектр эфирата (волновое число увеличивается до 1587 *см*$^{-1}$). Сравнение характерной полосы спектра двойной связи диэтилбутенилалюминия с соответствующей полосой спектра *цис*-олефинов оправдывается, так как следует предположить, что присоединение связи Al—C к ацетилену происходит также в *цис*-положение, как это уже доказано для присоединения групп Al—H к тройной связи, находящейся в середине цепи [4]. Это может быть изображено для различных случаев следующим образом:

$$al\text{—}C_2H_5 + HC{\equiv}CH \longrightarrow (al)(H)C{=}C(C_2H_5)(H) \qquad (2)$$

Если достаточное количество диэтилбутенилалюминия при нормальном давлении нагревать до 140°, то наблюдается сильно экзотермическая реакция, в результате которой получается очень вязкий продукт. Это изменение при нагревании наряду с ассоциацией (температура кипения сильно повышается) является основной причиной того, что диэтилбутенилалюминий не может быть перегнан без разложения даже в высоком вакууме. Однако в этих условиях он может диспропорционироваться: в основном дистиллят состоит из триэтилалюминия, а в кубе остается высокомолекулярный продукт.

При алкоголизе диэтилбутенилалюминия, протекающем при нагревании, выделяется этан, бутан, углеводороды C_6 и C_8. Углеводороды C_6 — смесь 3-метилпентана (Ia, ~40%) и 2-этилбу-

* Все следующие результаты по физическим свойствам взяты из диссертации Шомбурга [9].

тена-1 (IIa, ~60%) — могут образоваться по следующей схеме:

$$al\text{—}CH{=}CH\text{—}C_2H_5 + al\text{—}C_2H_5 \longrightarrow al\text{—}CH\text{—}CH(C_2H_5)\text{—}C_2H_5 \ (\text{al у первого C}) \xrightarrow{ROH} CH_3\text{—}CH(C_2H_5)\text{—}C_2H_5 \ \text{Ia}$$

$$\downarrow \text{I} \qquad (3)$$

$$CH_2{=}C(C_2H_5)\text{—}C_2H_5 \ \text{IIa} \xleftarrow{ROH} al\text{—}CH{=}C(C_2H_5)\text{—}C_2H_5 \ \text{II} + al\text{—}H$$

Это значит, что оба углеводорода образуются при первичном присоединении группы $al{=}C_2H_5$ к двойной связи бутенильного остатка, причем продукт (IIa) возникает благодаря дополнительному отщеплению alH, характерному для алюминийтриалкилов.

Во втором направлении реакция протекает не количественно, так что 2-этилбутен-1 (IIa) не единственный продукт гидролиза. Появление 3-метилпентана (Ia) особенно ясно показывает ход реакции и доказывает возможность существования алюминийорганических соединений с двумя атомами алюминия, связанными с одним атомом C. О таком типе соединений будет сказано ниже.

Углеводороды C_8 образуются по аналогичной реакции, однако вследствие образования еще одного ненасыщенного промежуточного соединения процесс протекает несколько по-иному:

$$al\text{—}CH{=}CH\text{—}C_2H_5 + al\text{—}CH{=}CH\text{—}C_2H_5 \longrightarrow al\text{—}CH\text{—}CH(CH{=}CH\text{—}C_2H_5)\text{—}C_2H_5 \ (\text{al у первого C}) \ \text{III} \longrightarrow \qquad (4)$$

$$\longrightarrow \left[al\text{—}CH\text{—}CH\text{—}C_2H_5;\ al \ {}^{\delta+}CH{=}CH^{\delta-}\text{—}C_2H_5 \right] \text{IV} \longrightarrow al\text{—}CH{=}C(C_2H_5)\text{—}CH_2\text{—}CH(al)\text{—}C_2H_5 \ \text{V} \xrightarrow{ROH}$$

$$CH_2{=}C(C_2H_5)\text{—}CH_2\text{—}CH_2\text{—}C_2H_5 \ \text{Va}$$

Основным продуктом (выход 85—90%) алкоголиза считается 2-этилгексен-1 (Va). Продукт побочной реакции (выход 10—15%), идентифицированный посредством масс-спектрометрического анализа, — октан (может быть, это 3-метилгептан). Углеводородный скелет 2-этилгексена-1 соответствует первичному

присоединению алюминийбутенильной группы к двойной связи второй такой же группы. Вначале можно было снова ожидать образования при алкоголизе 5-метилгептена-3 соединения III с двумя атомами алюминия. 2-Этилгексен-1 (Va) — действительный продукт алкоголиза — образуется из соединения V, которое в свою очередь может получиться из соединения (III) посредством отщепления alH и присоединения его в другом месте. При этом возможно, что изомеризация соединения (III) в (V) происходит внутримолекулярно, как это видно из формулы (IV). Структуру продукта (V) нужно еще точно доказать, чтобы получить полную ясность о промежуточном продукте, который изображен как пятичленный цикл, образованный за счет остаточных координационных связей.

Кроме того, наряду с углеводородами C_6 и C_8 можно доказать также как при помощи газовой хроматографии, так и масс-спектрометрическим анализом наличие в продуктах гидролиза 8—9% *н*-гептена-3 и *н*-гептана. Это говорит о том, что к числу побочных реакций относится также расщепление связи C—C в соединении (III) у атома углерода, связанного с двумя атомами алюминия. Также имеются в продуктах алкоголиза и другие остатки, например метан (см. гл. XV). *н*-Бутан как продукт алкоголиза получается из соединения (VI), которое образуется благодаря присоединению alH к двойной связи бутенильной группы, происходящему в процессе реакции (3):

$$\mathrm{al{-}CH{=}CH{-}C_2H_5} + \mathrm{al{-}H} \longrightarrow \underset{\mathrm{VI}}{\mathrm{al{-}\underset{\displaystyle al}{\underset{|}{C}H}{-}CH_2{-}C_2H_5}} \qquad (5)$$

Соединение (VI) стабильно, так как в α-положении алкильный остаток неразветвленный, поэтому водород, связанный с третичным атомом углерода, не принимает участия в обратном отщеплении группы alH, как это имело место в случае реакции (3). Образование таких соединений будет обсуждаться при рассмотрении присоединения групп al—H к тройным связям моноалкилацетиленов.

Из всего сказанного видно, что изменение диэтилбутенилалюминия при нагревании — очень сложный вопрос. В связи с этим интересно узнать, как могут влиять условия опыта на соотношение количеств углеводородов C_6 и C_8 в продуктах алкоголиза. Если проба диэтилбутенилалюминия очень быстро доводится до температуры реакции, то молярное соотношение углеводородов C_6 и C_8 в конечном счете равно 1,4 : 1. Напротив, если это же соединение медленно прикапывать в предварительно нагретую колбу, то в продуктах разложения количество углеводородов C_6 увеличивается (молярное соотношение $C_6 : C_8 = 2{,}4 : 1$).

В этом случае вновь поступающее вещество соприкасается с продуктом реакции, имеющим больше групп alC_2H_5, чем бутенильных. Кроме того, оно еще разбавляется продуктами реакции. Все это приводит к предпочтительному присоединению групп alC_2H_5 к бутенильным группам. Реакцию можно проводить так, что будут образовываться только углеводороды C_6 (если раствор диэтилбутенилалюминия в триэтилалюминии добавлять по каплям в триэтилалюминий, предварительно нагретый до 140°). Таким образом, в реакционной смеси групп alC_2H_5 будет больше, чем групп $al{-}CH{=}CH{-}C_2H_5$, и, следовательно, C_8-цепей будет совсем немного. Алкоголиз продукта реакции дает поэтому наряду с небольшим количеством этана и бутана только 2-этилбутен-1 и 3-метилпентан.

Триметилалюминий и диэтилалюминийхлорид не реагируют с этиленом в условиях, в которых обычно проводят реакцию достройки. Они не вступают также в реакцию и с более реакционноспособным, чем этилен, ацетиленом. Инертность триметилалюминия можно объяснить сильной ассоциацией. Напротив, триизобутилалюминий соединяется с ацетиленом уже при 20°, т. е. значительно легче, чем триэтилалюминий. Реакция протекает только в направлении присоединения (без вытеснения) и останавливается на стадии 1 моль : 1 моль, как и для триэтилалюминия

$$(\textit{изо}\text{-}\mathrm{C_4H_9})_2\mathrm{Al{-}CH_2{-}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}H}{-}CH_3} + \mathrm{HC{\equiv}CH} \longrightarrow (\textit{изо}\text{-}\mathrm{C_4H_9})_2\mathrm{Al{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}H}{-}CH_3} \qquad (6)$$

Полученное ненасыщенное алюминийорганическое соединение — кристаллическое, плавится при 55—60°, при высокой температуре оно нестабильно. Алкоголизом установлено, что на 1 атом алюминия приходится 2 *экв* изобутана и 1 *экв* 4-метилпентена-1.

Реакция с ацетиленом интересна тем, что на ее примере можно провести прямое сравнение реакционной способности триэтилалюминия и триизобутилалюминия. Реакция с этиленом не показательна, так как с триизобутилалюминием этилен реагирует совсем не так (протекает реакция вытеснения), как с триэтилалюминием. Циглер и его сотрудники [6, 10] (см. гл. X, стр. 162) доказали, что триалкилалюминий обладает наибольшей реакционной способностью в том случае, когда он находится в мономолекулярной форме, т. е. если он не ассоциирован. Следовательно, неассоциированный триизобутилалюминий должен реагировать быстрее, чем триэтилалюминий. Это установлено на примере реакции с ацетиленом.

РЕАКЦИИ ОДНОЗАМЕЩЕННЫХ АЦЕТИЛЕНОВ СО СВЯЗЬЮ Al—H

Изучение реакции ацетилена с диалкилалюминийгидридами до сих пор еще не привело к однозначным результатам. Странно, что ацетилен одинаково быстро реагирует как со связью Al—H диалкилалюминийгидридов (которые, несмотря на сильную ассоциацию, все же обладают значительной реакционной способностью), так и со связью Al—C триэтилалюминия. Водород не выделяется при этом.

Для наглядности здесь приводится реакция моноалкилацетилена с диэтил- или диизобутилалюминийгидридом. Если, например, диизобутилалюминийгидрид прикапывать в избыток гексина-1, то наблюдается экзотермическая реакция, при которой водород не выделяется. Избыток гексина-1 после окончания реакции можно осторожно отделить, и в остатке получают ненасыщенное алюминийорганическое соединение, аналогичное диэтилбутенилалюминию, которое при алкоголизе дает изобутан и чистый гексен-1

$$(\textit{изо}\text{-}C_4H_9)_2\,AlH + HC{\equiv}C{-}C_4H_9 \longrightarrow (\textit{изо}\text{-}C_4H_9)_2\,Al{-}CH{=}CH{-}C_4H_9. \qquad (7)$$

Подобную реакцию при ее тщательном проведении можно осуществить с сильнокислым фенилацетиленом. Она протекает тоже без выделения водорода. Кристаллический продукт реакции диизобутилалюминийгидрида и фенилацетилена плавится при 60—65°. Оба соединения, синтезированные таким путем, термически нестабильны, подобно диэтилбутенилалюминию (разумеется, что при получении такого соединения из диэтилалюминийгидрида и бутина-1 образовалась бы *транс*-форма).

В обоих случаях реакцию проводили с избытком алкина. Это приводило к образованию ненасыщенных алюминийорганических соединений. При употреблении эквивалентных количеств обычно наблюдалось неполное превращение алкина. Это объясняется тем, что часть гидрида присоединяется к двойной связи, например к гексенильному остатку. Таким образом, при алкоголизе продукта реакции получается смесь гексина-1, гексена-1 и гексана.

Побочную реакцию очень легко сделать основной, если взять соотношение алкин: гидрид = 1 : 2. Точно установлено, что в этом случае в качестве основного продукта образуется соединение, имеющее 2 атома алюминия, связанных с одним атомом углерода:

$$2\,(\textit{изо}\text{-}C_4H_9)_2\,AlH + HC{\equiv}C{-}C_4H_9 \longrightarrow (\textit{изо}\text{-}C_4H_9)_2\,Al{-}\underset{\displaystyle Al\,(\textit{изо}\text{-}C_4H_9)_2}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}C_4H_9 \qquad (8)$$

Присоединение второй молекулы диизобутилалюминийгидрида можно очень просто проследить с помощью изучения инфракрасного спектра, так как интенсивность полосы спектра, характеризующая связь C=C (при 1553 *см*$^{-1}$), по ходу реакции ослабляется и при количественном превращении совсем исчезает.

Окончательно доказывает это инфракрасный спектр дидейтерогексана, полученного при дейтеролизе продуктов реакции:

$$al{-}\underset{\displaystyle al}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}C_4H_9 \xrightarrow{D_2O} 2alOD + D_2CH{-}CH_2{-}C_4H_9. \qquad (9)$$

Поглощение колебания C—D при 2200 *см*$^{-1}$ разделяется на две отчетливые полосы. Это говорит о наличии 1,1-дидейтерогексана [11]. Химически это еще не доказано. Доказать это можно, если получить из него гексаналь, например, согласно уравнению (10), посредством окисления кислородом и последующим гидролизом [6]:

$$al{-}\underset{\displaystyle al}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}C_4H_9 + O_2 \longrightarrow alO{-}\underset{\displaystyle Oal}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}C_4H_9 \xrightarrow{H_2O} OCH{-}CH_2{-}C_4H_9. \qquad (10)$$

В процессе исследований алюминийорганических соединений, имеющих в молекуле алкенильную группу, в частности для сравнения с диэтилбутенилалюминием, были синтезированы соединения, в которых вместо двойной связи вблизи атома алюминия имеется тройная связь: диэтилбутинилалюминий (VII). Прежде всего интересна стабильность этого соединения и то влияние, которое оказывает электронная ненасыщенность алюминия на тройную связь. Наиболее простой метод синтеза основан на реакции диэтилалюминийхлорида с бутин-1-натрием:

$$(C_2H_5)_2\,AlCl + NaC{\equiv}C{-}C_2H_5 \longrightarrow (C_2H_5)_2\,Al{-}C{\equiv}C{-}C_2H_5. \quad \text{VII} \qquad (11)$$

Выход 80—90% от теоретического. Совсем неожиданным оказалось то, что диэтилбутинилалюминий (VII) можно легко перегнать в высоком вакууме. Термически он значительно стабильнее, чем диэтилбутенилалюминий. Однако, по всей вероятности, взаимодействие между тройной связью и незаполненными электронными уровнями алюминия еще значительнее, так как возможность образования эфирата не так ярко выражена, как у диэтилбутенилалюминия. Весь добавленный эфир можно отогнать уже в вакууме, создаваемом водоструйным насосом.

Это обстоятельство очень хорошо объясняется при изучении инфракрасного спектра. В спектре стехиометрической смеси 1 : 1 наряду с валентными колебаниями C≡C при 2150 *см*$^{-1}$ всегда имеется еще соответствующая полоса спектра при 2103 *см*$^{-1}$

соединения, не содержащего эфира, т. е. в присутствии стехиометрического количества эфира значительная часть соединения находится в равновесии в свободном состоянии. Только лишь при большом избытке эфира эта полоса спектра исчезает.

Тройная связь соединения (VII) аналогично двойной связи диэтилбутенилалюминия может вступать в реакцию с диалкилалюминийгидридом. Если брать соединение (VII) в избытке, например по отношению к диэтилалюминийгидриду, то при этом образуется алюминийорганическое соединение, в котором, как можно предположить, с одним углеродным атомом связаны 3 атома алюминия. Структура этого соединения, однако, подтверждена только на основании того, что при гидролизе выделяется *н*-бутан, и также на основании аналогии с соответствующими соединениями, которые имеют два атома алюминия, связанных с одним атомом углерода (см. уравнения 8 и 9):

$$al{-}C{\equiv}C{-}C_2H_5 + 2al{-}H \longrightarrow al{-}\overset{\overset{al}{|}}{\underset{\underset{al}{|}}{C}}{-}CH_2{-}C_2H_5. \qquad (12)$$

Дальнейшие исследования соединений с тройной связью у углерода, связанного с алюминием, должны дать доказательства предполагаемой структуре.

РЕАКЦИИ ПРОИЗВОДНЫХ АЦЕТИЛЕНА, ИМЕЮЩИХ ТРОЙНУЮ СВЯЗЬ В СЕРЕДИНЕ ЦЕПИ, С СОЕДИНЕНИЯМИ, СОДЕРЖАЩИМИ СВЯЗИ Al—H И Al—C

α-Олефины реагируют со связью Al—H диалкилалюминийгидридов с заметной скоростью только при температуре выше 60°. В аналогичных условиях олефины с двойной связью в середине цепи реагируют приблизительно в 100 раз медленнее [2]. Это различие в реакционной способности у алкинов значительно меньше, т. е. отношение скоростей реакций снижается приблизительно до 1 : 5. Не только гексин-1 самопроизвольно реагирует с диалкилалюминийгидридом, но даже гексин-3 присоединяется к соединениям со связями Al—H со значительным выделением тепла. Эта реакция была уже описана как «стереоспецифическое восстановление» дизамещенных ацетиленов [4].

Из дизамещенных ацетиленов также образуются алюминийорганические соединения, у которых связь C=C находится в непосредственной близости к атому алюминия:

$$\underset{C_2H_5{-}C{\equiv}C{-}C_2H_5}{\overset{al{-}H}{+}} \longrightarrow \begin{matrix} al & & H \\ & C{=}C & \\ C_2H_5 & & C_2H_5 \end{matrix} \qquad (13)$$

Но эти двойные связи больше не присоединяют молекулу диалкилалюминийгидрида. Поэтому соединения с двумя атомами алюминия в одной молекуле, как у моноалкилацетиленов, из диалкилацетиленов не получаются. Так, например, длительное нагревание при 90° продукта присоединения гексина-3 к диалкилалюминийгидриду при молярном соотношении 1 : 1 с избытком гидрида было безуспешным. Продукты гидролиза содержали при всех соотношениях только гексен-3, а не гексан. При нагревании в течение длительного времени ненасыщенного алюминийорганического соединения при 90° не произошло никакой полимеризации, как можно было ожидать по опыту с диэтилбутенилалюминием. В соответствии с этим алкенилалюминиевые соединения $R_2Al{-}C(R') = CHR$, где R' = алкил, термически более стабильны, чем такие, у которых R' = H.

Вследствие относительно высокой устойчивости алюминийорганических соединений, являющихся производными гексина-3, была осуществлена реакция дальнейшего присоединения алкинильных молекул по аналогии с реакцией достройки, которая не может быть проведена с соединениями типа диэтилбутенилалюминия из-за консекутивной реакции, имеющей место при высокой температуре.

Так, например, если избыток гексина-3 добавить к диизобутилалюминийгидриду и после того, как окончится экзотермическая реакция, нагревать смесь в течение нескольких часов при 60—90°, а затем после удаления непрореагировавшего избытка гексина остаток взвесить, то оказывается, что вес заметно увеличился. Это увеличение веса показывает, что с 1 молем диизобутилалюминийгидрида прореагировало почти 2 моля гексина-3. Присоединение второй молекулы гексина-3 является единственно возможным протеканием процесса, так как даже при очень длительном нагревании дальнейшего присоединения не наблюдается. Алкоголиз дает наряду с 2 молями изобутана 1 моль димера гексина-3, который по способу образования и свойствам (присоединение ангидрида малеиновой кислоты) может быть только 1, 2, 3, 4-тетраэтилбутадиеном-1,3 (Xa). Аналогичное превращение толана в известный 1,2,3,4-тетрафенилбутадиен подтверждает этот вывод

$$C_2H_5{-}C{\equiv}C{-}C_2H_5 \xrightarrow{+alH} \underset{VIII}{HC(C_2H_5){=}C(C_2H_5){-}al} \qquad (14)$$

а) Димеризация → IX; б) + Гексин-3 → X

$$\underset{IX}{HC(C_2H_5){=}C(C_2H_5){-}CH(C_2H_5){-}C(C_2H_5)(al){-}al} \xrightarrow{-alH} \underset{X\ (Xa:\ H\ вместо\ al)}{HC(C_2H_5){=}C(C_2H_5){-}C(C_2H_5){=}C(C_2H_5){-}al}$$

Образование бутадиена (Xa) может протекать по схемам а) и б), как это указано в уравнении (14). Димеризация, протекающая по схеме а) через промежуточное соединение (IX), аналогична изменению диэтилбутенилалюминия при нагревании, схема б), напротив, — второй стадии примитивного ступенчатого металлорганического синтеза. Совершенно ясно, что реакция протекает только по схеме б). Если нагревать при 90° продукт присоединения гексина-3 к диизобутилалюминийгидриду (1 : 1) продолжительное время, то при последующем гидролизе, как правило, образуется только гексен-3. Тетраэтилбутадиен наряду с другими продуктами гидролиза образуется лишь в том случае, если имеется в наличии свободный гексин-3.

Замечательно, что ко второй молекуле гексина-3 очень легко присоединяются только группы $>C{-}al$, а не связи al—C диизобутилалюминиевых групп, которые в реакционной смеси всегда имеются в достаточном количестве. Это доказывает возможность стадии достройки при данной реакции. Присоединение гексина-3 в жестких условиях дает неожиданные результаты: при каталитической тримеризации гексин-3 превращается в гексаэтилбензол. При проведении реакции в автоклаве при 140° присоединяется третья молекула и путем циклизации и одновременного отщепления группы al—H образуется гексазамещенное производное бензола. Постоянно освобождающийся в процессе реакции диизобутилалюминийгидрид снова присоединяется к избыточному гексину-3. Таким образом, с незначительным количеством диизобутилалюминийгидрида можно превратить в гексаэтилбензол большое количество гексина-3. Очевидно, процесс протекает через промежуточный продукт (XI) и может быть представлен следующей схемой:

$$al{-}H \xrightarrow{+3\ \text{Гексин-3}} HC(C_2H_5){=}C(C_2H_5){-}C(C_2H_5){=}C(C_2H_5){-}C(C_2H_5){=}C(C_2H_5){-}al \quad \text{(XI)}$$

$$\downarrow +2\ \text{Гексин-3}$$

$$\underset{\text{X}}{C_2H_5CH^{*}{=}C(C_2H_5){-}C(C_2H_5){=}C(C_2H_5){-}al} + C_2H_5C{\equiv}CC_2H_5 \longrightarrow \underset{\text{XII}}{\text{цикло-}[CH(C_2H_5){-}C(C_2H_5){=}C(C_2H_5){-}C(C_2H_5){=}C(C_2H_5){-}C(C_2H_5)(al)]} \xrightarrow{-alH} \text{Гексаэтилбензол} \quad (15)$$

(X → XI: + Гексин-3; XI → XII ↑; XI → Гексаэтилбензол: —alH)

Однако позднее было доказано, что производное бензола образуется по схеме диенового синтеза [т. е. через соединение (XII)]. Если к гексину-3 присоединять alC_2H_5 (ср. ниже), то реакция протекает только через две первые стадии и затем останавливается на стадии образования соединения (XIV). Продукты (X) и (XIV) [а также (XI)] по отношению к металлорганической группировке $=C\begin{smallmatrix}C_2H_5\\ al\end{smallmatrix}$ совершенно равноценны.

Непонятно, почему (XIV) не может дальше присоединять гексин-3, если образование гексаэтилбензола будет проходить через стадию получения продукта (XI); напротив, правдоподобно, что группа $C_2H_5^{*}$ в (XIV) [вместо H^{*} атома в (X)] препятствует диеновому синтезу

$$\text{Гексин-3} \xrightarrow{+alC_2H_5} \underset{\text{XIII}}{(C_2H_5)_2C{=}C(C_2H_5){-}al} \xrightarrow{+\text{Гексин-3}}$$

$$\longrightarrow \underset{\text{XIV}}{(C_2H_5)(C_2H_5^{*})C{=}C(C_2H_5){-}C(C_2H_5){=}C(C_2H_5){-}al} \quad (16)$$

Реакция димеризации или тримеризации не ограничивается одним гексином-3. Обе реакции были также осуществлены с толаном (1,2-дифенилацетилен). При этом получен известный 1,2,3,4-тетрафенилбутадиен-1,3 и гексафенилбензол с выходом 70—80% (выход может быть повышен). Тетрафенилбутадиен можно получить по данным Смита и Хоена [12] из толана с металлическим литием. Механизм реакции, сформулированный авторами, соответствует приведенному ниже (присоединение второй молекулы толана к продукту присоединения двух атомов лития к первой молекуле). Аналогично этому циклодецин* может быть превращен через продукт (XV) в *бис*-циклодеценил (XVI), который с ангидридом малеиновой кислоты образует кристаллический 1 : 1-аддукт (XVII). Находящихся в распоряжении авторов экспериментальных данных еще не достаточно

* Еще неопубликованные сведения о стереоспецифическом восстановлении циклодецина в дополнение к нашему сообщению [4] приведены в экспериментальной части на стр. 295.

для проведения опыта тримеризации

$$al—H + 2(CH_2)_8\,(C \equiv C) \longrightarrow al—\overset{\ulcorner (CH_2)_8 \urcorner}{C=C}—\overset{\ulcorner (CH_2)_8 \urcorner}{C=CH} \xrightarrow{H_2O} \qquad (17)$$

XV

$$\longrightarrow HC\overset{\ulcorner (CH_2)_8 \urcorner}{=}C—C\overset{\ulcorner (CH_2)_8 \urcorner}{=}CH \longrightarrow$$

XVI

$$\xrightarrow{\text{малеиновый ангидрид}} \text{(CH}_2)_8\text{-кольца, C=C, CH—CH, CH—CH, OC—O—CO}$$

XVII

В заключение следует еще раз остановиться на присоединении связи Al—C алюминийтриалкилов к двузамещенным ацетиленам, о котором коротко уже упоминалось при обсуждении образования гексаэтилбензола. (Присоединение группы Al—C=C— к тройной связи, находящейся в середине цепи, уже было рассмотрено в предварительном сообщении.) Доказано, что реакции такого типа, например триэтилалюминия и гексина-3, можно проводить только при температуре выше 80°. Однако остановить реакцию на первой стадии невозможно: каждый раз после гидролиза вместо 3-этилгексена-3 выделялся диен C_{14}, которому раньше приписывали строение 1, 1, 2, 3, 4-пентаэтилбутадиена-1,3 [или 3,4,5-триэтилоктадиена-3,5 (XIV), где вместо al стоит —H]. Поскольку при реакции триэтилалюминия с гексином-3, который берется в избытке, всегда получается исключительно пентаэтилбутадиен, следует предполагать, что связь Al—C ненасыщенного остатка в соединении XIII присоединяется к тройной связи легче, чем группа $Al—C_2H_5$.

На стр. 286 уже шла речь о том, что к продукту (XIV) молекулы гексина-3 дальше присоединяться не могут. Например, если избыток гексина-3 нагревать с триэтилалюминием в течение 48 час. при 150°, то после гидролиза обнаруживается только пентаэтилбутадиен. Повышение температуры до 180° также не приводит к желаемым результатам. Вместо ожидаемых в продуктах гидролиза триенов или даже полиенов, согласно уравнению (18), наряду с пентаэтилбутадиеном получается только гексаэтилбензол. Образование гексаэтилбензола понятно, так

как при высокой температуре от группы $al—C_2H_5$ отщепляется этилен, а образовавшаяся группа Al—H способствует уже описанной циклизации

$$al—C_2H_5 + x\,\overset{C_2H_5}{C} \equiv \overset{C_2H_5}{C} \longrightarrow al—\left[\overset{C_2H_5}{C}=\overset{C_2H_5}{C}—\right]_x—C_2H_5 \qquad (18)$$

Несколько по-другому, чем гексин-3, ведет себя при присоединении к триэтилалюминию толан. Остановить реакцию удается уже на первой стадии, если действовать избытком триэтилалюминия на толан при 80—90°. При гидролизе образуется известный жидкий этилстильбен [14, 15], которому, безусловно, должна быть приписана *цис*-конфигурация, поскольку после гидролиза продуктов аналогичной реакции присоединения alH к толану образуется *цис*-изостильбен [4]. Вследствие этого твердый этилстильбен, известный в литературе, является *транс*-производным, т. е. закономерность та же, что и для самих стильбенов. Этилстильбен с хорошим выходом получается только при большом избытке триэтилалюминия. При применении избытка толана продукт гидролиза состоит главным образом из 1, 2, 3, 4-тетрафенилбутадиена-1, 3, так как, по-видимому, образовавшийся вначале продукт присоединения 1 : 1 диэтилэтилстильбенилалюминий может в условиях реакции отщеплять этилен с образованием групп alH, которые являются катализаторами димеризации толана. Синтез этилтетрафенилбутадиена-1,3 этим путем невозможен.

Если, наконец, пытаться присоединять к гексину-3 триизобутилалюминий, то наблюдаются все реакции, которые описаны выше для случая присоединения диизобутилалюминийгидрида по тройной связи, находящейся в середине цепи, т. е. при 80—90° начинается отщепление изобутилена еще до реакции с тройной связью. Благодаря высокой реакционной способности такого триалкилалюминия реакция присоединения протекает уже при соответствующей низкой температуре. Поэтому присоединение связи Al—C α-разветвленного остатка к связи C≡C ограничивается только ацетиленом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все описанные опыты проводятся без доступа воздуха и влаги в соответствии с общепринятой техникой эксперимента с металлорганическими соединениями.

Предварительная очистка ацетилена. Для поглощения ацетона ацетилен из баллона пропускают через большую промывалку, заполненную водой. Предварительное освобождение газа от влаги производится концентрированным раствором едкого калия, после чего газ пропускается через сушильную колонну,

заполненную твердым KOH. Для удаления следов кислорода и влаги ацетилен проходит через промывалку, заполненную триалкилалюминием (его реакция с ацетиленом протекает медленно, и поэтому очистке не мешает). К этой промывалке присоединяется ловушка, охлаждаемая твердой углекислотой. В ловушке конденсируются углеводороды, образующиеся из триалкилалюминия, и увлекаемый ими триалкилалюминий.

Реакции [illegible] ацетиленом

Диэтилбутен-1-ил-1-алюминий. Нагревают до 40° 228 *г* (2 моля) триэтилалюминия (содержащего приблизительно 4 мол. % диэтилалюминийгидрида). Затем при быстром перемешивании пропускают очищенный ацетилен. Температура медленно повышается; ее поддерживают с помощью охлаждения сжатым воздухом ниже 60°. Устанавливают ток ацетилена так, чтобы газ полностью поглощался. К концу реакции смесь немного нагревают. В течение 10—12 час. поглощается 50—54 *г* (1,9—2,1 моля) ацетилена. Полученная желто-оранжевая жидкость имеет вязкость большую, чем исходный продукт. После отстаивания на дне сосуда видны следы черного осадка, вероятно куприна. Продукт, полученный таким образом, не может быть перегнан под вакуумом, поэтому его анализируют непосредственно после получения. $C_8H_{17}Al$ (140,2). Вычислено Al 19,24%; найдено Al 19,62%. 0,345 *г* вещества дают при алкоголизе 154 *мл* (н. т. д.) газа (93% от теоретического). Масс-спектрометрический анализ показал, что газ содержит: этана 67,2, бутена-1 28,6, бутана 4,2 мол. %. Бутена-1 найдено слишком мало потому, что диэтилалюминийгидрид, содержащийся [illegible] триэтилалюминии, реагирует с бутенильными группами, вследствие чего в газообразных продуктах гидролиза появляется бутан. Бутен-1 [illegible] бутан дают в сумме 32,8 (вычислено 33,3) мол. %.

Эфират диэтилбутен-1-ил-1 алюминия. 20 *г* (0,143 моля) диэтилбутенилалюминия добавляют по каплям в избыток абсолютного диэтилового эфира. Наблюдается незначительное выделение тепла. Избыток эфира удаляют отгонкой под вакуумом, создаваемым водоструйным насосом, а [illegible] кубе остается 30,0 *г* продукта, что соответствует поглощению эфира в количестве до 94,5% от теоретического. Затем 10,0 *г* эфирата перемешивают магнитной мешалкой в течение 3—4 час. под высоким вакуумом. Выделяющийся при этом эфир конденсируется [illegible] ловушке, охлажденной жидким воздухом. Остаток 6,7 *г* представляет собой диэтилбутенилалюминий, т. е. весь эфир снова отщепился.

Присоединение триизобутилалюминия к ацетилену. Берут 198 [illegible] (1 моль) триизобутилалюминия и проводят реакцию его с ацетиленом так же, как при получении диэтилбутенилалюминия. Однако реакция начинается уже при 20° и протекает так быстро, что требуется сильное охлаждение, чтобы поддерживать температуру ниже 60°. Реакция заканчивается уже через 3—4 часа с поглощением 25—27 *г* (приблизительно 1 моль) ацетилена. При охлаждении продукт реакции кристаллизуется. Небольшое количество кристаллов промывают при температуре от —20 до —40° пентаном, не содержащим кислорода [illegible] влаги. После удаления растворителя очищенный кристаллический диизобутилгексен-1-ил-1-алюминий имеет т. пл. 55—60°.

$C_{14}H_{29}Al$ (224,4). Вычислено Al 12,05%. Найдено Al 12,45%.

4-Метилпентен-1, полученный при алкоголизе, имел т. кип. 54° (760 *мм* рт. ст.), n_D^{20} 1,3827.

Реакции диэтилбутенилалюминия при нагревании.

Опыт *а*. Способ постепенного прибавления. 110 *г* диэтилбутенилалюминия, полученного как описано выше, прикапывают в колбу, нагретую на 150° и соединенную с маленьким холодильником, охлаждаемым сухим льдом. Температуру поддерживают в пределах 150—170°. По окончании прикапывания смесь выдерживают при 150—160° в течение 40—60 мин. После охлаждения продукт реакции разбавляют 75,0 *г* насыщенного углеводорода C_{14} и смешивают при охлаждении с 336 *г* 2-этилгексанола. Газ [illegible] жидкие продукты разделяют, обрабатывают и анализируют. Данные анализа приведены в таблице.

Продукты алкоголиза диэтилбутенилалюминия, после его нагревания

(по данным масс-спектрометрического анализа)

Выделившиеся вещества	Количество выделившихся [illegible]			
	опыт [illegible]		опыт *б*	
	г	*ммоль*	*г*	*ммоль*
Водород	0,26	130	0,07	35
Метан	0,2	12,5	0,13	8,1
Этан	34,1	1135	7,8	260
Бутан	4,8	82,8	0,44	7,6
Бутен-1	0,7	12,5	0,11	2,0
2-Этилбутен-1 (IIa)	12,5	149,0	1,9	22,6
3-Метилпентан (Ia)	11,3	131,5	1,2	14,0
н-Гептан	0,4	4,0	0,07	0,7
н-Гептен-3	2,5	25,5	0,5	5,1
2-Этилгексен-1 (Va)	11,5	102,5	2,5	22,3
3-Метилгептан (?)	1,5	13,2	0,37	3,2

Опыт *б*. Нагревание предварительно загруженного продукта. 27,7 *г* диэтилбутенилалюминия быстро нагревают на 140—150°.

При этой температуре наблюдается энергичная экзотермическая реакция, в процессе которой температура достигает 180—190°. Как только температура начинает медленно снижаться, исходную смесь нагревают снова еще 40—60 мин. при 150—160°. Продукт реакции при 20° — вязкая жидкость, окрашенная в оранжевый цвет. Его обрабатывают, как описано в опыте *а*. Данные анализа приведены в таблице. Из таблицы видно, что отношение углеводородов C_6 и C_8 составляет в опыте *а* 2,4 : 1, в опыте *б* 1,4 : 1.

Присоединение триэтилалюминия к диэтилбутенилалюминию. 100 *г* триэтилалюминия нагревают на 140°, после чего прикапывают смесь, состоящую из 40 *г* диэтилбутенилалюминия и 40 *г* триэтилалюминия. При этом выделения тепла не наблюдается. После прикапывания исходную смесь выдерживают в течение 1 часа при 140°. Затем отгоняют избыточный триэтилалюминий (приблизительно 70—80 *г*) при 10—20 *мм* рт. ст. Остаток разлагают известным способом и получают наряду с этаном приблизительно 9 *г* бутана, 6 *г* 2-этилбутена-1 (IIa) и 4 *г* 3-метилпентана (Ia). (Относительно большое количество бутана образуется потому, что триэтилалюминий, добавленный в избытке, содержал около 4 мол.% диэтилалюминийгидрида).

Реакции с монозамещенными ацетиленами

Диэтилгексен-1-ил-1-алюминий. 43 *г* (0,5 моля) диэтилалюминийгидрида прикапывают в 205 *г* (2,5 моля) чистого гексина-1 с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 50°. После прикапывания смесь выдерживают при 40° в течение 1 часа. Избыток гексина отгоняют при 1—2 *мм* рт. ст. и собирают в ловушке, охлажденной до —80°. В остатке получают 83,0 *г* (98,5% от теоретического) диэтилгексенилалюминия.

$C_{10}H_{21}Al$ (168,3). Вычислено Al 16,00%. Найдено Al 16,25%. При алкоголизе получены этан и *н*-гексен-1.

Диизобутилстирилалюминий. Проводят реакцию 102 *г* (1 моль) чистого фенилацетилена с 71 *г* (0,5 моля) диизобутилалюминийгидрида таким же образом, как описано в предыдущем примере. Избыточный фенилацетилен отгоняют в высоком вакууме. Остаток, окрашенный в желто-оранжевый цвет, кристаллизуется. Получено 127 *г* продукта (97,5% от теоретического). Незначительное количество кристаллов промывают при температуре от —20 до —40° пентаном. Освобожденные от пентана, окрашенные в желтый цвет кристаллы плавятся при 60—65°.

$C_{16}H_{25}Al$ (244,4). Вычислено Al 11,05%. Найдено Al 10,95%. При алкоголизе образуются изобутан и стирол.

Присоединение диэтилалюминийгидрида к гексину-3 в соотношении 2 : 1. В 20,5 *г* (0,25 моля) гексина-1 прикапывают в течение 2 час. 45 *г* (0,525 моля) диэтилалюминийгидрида и после этого смесь в течение 5 час. нагревают на 90—100°. При алкоголизе наряду со следами водорода получают этан и гексан.

Диэтилбутин-1-ил-1-алюминий (VII). Жидкий аммиак предварительно высушивают небольшим количеством металлического натрия. После этого в колбе емкостью 1 *л*, снабженной мешалкой и обратным холодильником, охлаждаемым сухим льдом, конденсируют 500 *мл* аммиака. В жидком аммиаке растворяют 23 *г* (1 *г/атом*) металлического натрия и пропускают газообразный, хорошо высушенный бутин-1 до исчезновения голубого окрашивания. Хотя при этом одна треть бутина гидрируется до бутена и теряется, бутин-натрий получается очень чистым. В течение нескольких часов без доступа влаги из колбы испаряют аммиак и бутен и затем остаток аммиака удаляют из бутин-натрия в высоком вакууме при 100—120°. 77 *г* (1 моль) бутин-натрия, представляющего собой белый порошок, суспендируются в 600 *мл* свободного от воздуха абсолютированного гексана. К этой суспензии при сильном перемешивании без доступа воздуха прикапывают 115 *г* (0,955 моля) диэтилалюминийхлорида, разбавленного 100 *мл* гексана. При этом наблюдается выделение тепла, которое может довести гексан до кипения. Смесь перемешивают до тех пор, пока в пробе прозрачного раствора больше не окажется хлорида. Выпавший NaCl отделяют, а из оставшегося прозрачного раствора отгоняют гексан. Продукт, оставшийся после этого, перегоняют под высоким вакуумом. Т. кип. 70—75° при 10^{-3} *мм* рт. ст. Выход 110 *г* (83,5% от теоретического).

$C_8H_{15}Al$ (138,2). Вычислено Al 19,55%. Найдено Al 19,85%. При реакции 0,2310 *г* продукта выделяется с 2-этилгексанолом 106 *мл* (н.т.д.) (95% от теоретического) газа следующего состава: H_2 0,7, бутана 1,1, бутина-1 30,2 и этана 68,0 мол.%.

Проба диэтилбутинилалюминия, смешанная с абсолютированным диэтиловым эфиром, дает незначительный тепловой эффект, однако весь эфир можно вновь отделить при 10—20 *мм* рт. ст.

Присоединение 2 молей диэтилалюминийгидрида к диэтилбутинилалюминию. 10,0 *г* (0,0725 моля) диэтилбутинилалюминия смешивают с 13,0 *г* (0,15 моля) диэтилалюминийгидрида. Через 5 мин. температура начинает быстро повышаться и достигает 70°. После этого смесь вновь медленно охлаждается. Ее оставляют стоять на ночь и анализируют пробу. При алкоголизе образуется этана 78,6, бутана 14,1, бутена-1 1,3, бутина-1 1,2 и водорода 3,3 мол.%. Исследование инфракрасного спектра показало слабые полосы, соответствующие двойной (1535 $см^{-1}$) и тройной (2070 $см^{-1}$) связям. Если смесь нагревать с небольшим избытком гидрида в течение 2—3 час. до 50—60°, то исчезают последние следы ненасыщенных связей.

Реакции с дизамещенными ацетиленами

Присоединение диизобутилалюминийгидрида к гексину-3 в молярном соотношении 1 : 1. 71 *г* (0,5 моля) диизобутилалюминийгидрида прикапывают в 82 *г* (1 моль) чистого гексина-3. При этом температуру следует поддерживать посредством охлаждения около 50°. По окончании прибавления диизобутилалюминийгидрида смесь выдерживают 3—5 час. при 40—50°. Избыток гексина удаляют под вакуумом, и в кубе остается 110 *г* продукта. Отсюда следует, что 39 *г* (95,3% от теоретического) гексина-3 прореагировало с образованием диизобутилгексен-3-ил-3-алюминия.

$C_{14}H_{29}Al$ (224,4). Вычислено Al 12,05%. Найдено Al 12,25%. При алкоголизе получен *цис*-гексен-3, т. кип. которого 66,6° при 760 *мм* рт. ст. и n_D^{20} 1,3946.

1,2,3,4-Тетраэтилбутадиен-1,3 (Xa). 78,0 *г* (0,35 моля) диизобутилгексен-3-ил-3-алюминия (см. предыдущий опыт) нагревают с 90,0 *г* (1,1 моля) гексена-3 в течение 24 час. при 60—70°. Затем избыточный гексин-3 (65 *г*) отгоняют под вакуумом. Прореагировало 25,0 *г* гексина-3 (87% от теоретического). Продукт реакции разбавляют пентаном и затем разлагают 35 *г* метанола. После этого смесь промывают разбавленной серной кислотой и водой. Основное количество пентана отгоняют на небольшой колонке от предварительно высушенного слоя органических соединений. Остаток перегоняют на колонке с вращающейся лентой высотой 1 *м* и получают после небольшого предгона (пентана и гексена-3) 4,3 *г* (75% от теоретического) 1,2,3,4-тетраэтилбутадиена-1,3 (Xa) с т. кип. 69—70° при 12 *мм* рт. ст. и 189—191° при 754 *мм* рт. ст., n_D^{20} 1,4606, d_4^{19} 0,7942.

$C_{12}H_{22}$ (116,3). Вычислено C 86,67%, H 13,33%. Найдено C 86,81%; H 13,30%. Мол. вес 165.

Аддукт с малеиновым ангидридом. 3 *г* тетраэтилбутадиена (Xa) нагревают с 1,78 *г* малеинового ангидрида в течение 12 час. на 100°. Продукт реакции перекристаллизовывают из пентана при охлаждении от —20 до —40°. Получают 2,5 *г* (52% от теоретического) бесцветных кристаллов с т. пл. 43°.

$C_{16}H_{24}O_3$ (264,4). Вычислено C 72,69%; H 9,15%. Найдено C 72,68%; H 9,25%.

Гидрирование. 8,5 *г* тетраэтилбутадиена (Xa), растворенного в 30 *мл* гексана, гидрируют в присутствии никеля Ренея при 80° и 110—120 *ат* в течение 3 час. При дистилляции на колонне с вращающейся лентой высотою 1 *м* получают 7 *г* углеводорода состава (по анализу) $C_{12}H_{26}$, чем доказывается наличие двух двойных связей в продукте гидрирования.

$C_{12}H_{26}$ (170,3). Вычислено C 84,61%; H 15,39%. Найдено C 84,83%; H 15,20%.

Гексаэтилбензол из гексина-3. 10 *г* гексина-3 нагревают в автоклаве с 1 *мл* диизобутилалюминийгидрида в течение 48 час. на 140°. Получается твердый продукт. После растворения в гексане его смешивают с разбавленной серной кислотой. Затем растворитель — гексан испаряют и остается 7 *г* кристаллического вещества, окрашенного в слабо-желтый цвет, с т. пл. 122°. После перекристаллизации из этанола т. пл. 127° (по Бейльштейну 126°). Было проведено определение точки плавления смеси испытуемого и известного чистого вещества, молекулярного веса, а также проведен анализ исследуемого продукта.

цис-Циклодецен. 4,5 *г* циклодецина при размешивании прикапывают к 7,5 *г* диизобутилалюминийгидрида (молярное соотношение 1 : 1,5). Наблюдается незначительный тепловой эффект. Смесь нагревают в течение 12 час. при 40° и затем обрабатывают обычным способом. 4,5 *мл* сырого продукта перегоняют на колонке с вращающейся лентой высотой 30 *см* под вакуумом: отгоняется 3 *мл* продукта с т. кип. 91° при 29 *мм* рт. ст. и 195° при 760 *мм* рт. ст., n_D^{20} 1,4853. Инфракрасный спектр соответствует указанному Блумквистом, Бурже и Сукси [15].

Димеризация циклодецина до бис-циклодецен-1-ил-1 (XVI). 10,0 *г* циклодецина нагревают с 4,8 *г* диизобутилалюминийгидрида (молярное соотношение 2,18 : 1) в течение 18 час. при 100°. Затем полученный продукт обрабатывают и получают 2 *г* фракции с т. кип. 38° при 1 *мм* рт. ст., n_D^{20} 1,4835. Вероятно, это циклодецен. Кубовый остаток (8 *г*), застывающий при охлаждении, после промывания ацетоном дает 6 *г* (60% загруженного циклодецина) белых ромбоэдрических кристаллов с т. пл. 63°.

$C_{20}H_{34}$ (274,5). Вычислено C 87,51%; H 12,49%. Найдено C 87,43%; H 12,43%. Мол. вес 268.

Аддукт с малеиновым ангидридом. 0,5 *г* *бис*-циклодецинила (XVI) расплавляют с 0,17 *г* малеинового ангидрида и 1 *мл* бензола в пробирке и нагревают в течение 3 час. при 100°. После этого смесь затвердевает. Из этой смеси после промывки *н*-гексаном и хлороформом получены красивые белые иглы с т. пл. 182°. $C_{24}H_{36}O_3$ (372,5). Вычислено C 77,37%; H 9,74%. Найдено C 76,97%; H 9,98%.

1,2,3,4-Тетрафенилбутадиен-1,3. 22,0 *г* (0,155 моля) диизобутилалюминийгидрида нагревают до 85° и затем прикапывают нагретый до 80° раствор 30 *г* (0,169 моля) толана в 25 *мл* гексана так медленно, чтобы температура не превышала 95°. (Время реакции 1 час.) Смесь выдерживают в течение 4 час. при 85°. Реакционный продукт — вязкая, темно-красная масса. Ее обрабатывают обычным способом. Желтый кубовый остаток перекристаллизовывают из 300 *мл* ледяной уксусной кислоты и получают 23 *г* (77% от теоретического: в расчете на

загруженный толан) 1, 2, 3,4-тетрафенилбутадиена в виде красивых белых игл, которые после еще одной повторной перекристаллизации плавятся при 183°.

$C_{28}H_{22}$ (358,5). Вычислено C 93,81%; H 6,19%. Найдено C 93,47%; H 6,38%. Мол. вес 367.

Небольшое количество полученного тетрафенилбутадиена превращают при взаимодействии с серой по Смиту и Хоэну [12] в тетрафенилтиофен с т. пл. 184—185°. В результате реакции восстановления натрием в амиловом спирте образуется тетрафенилбутан с т. пл. 180° [т. пл. смеси с тетрафенилбутадиеном (1 : 1) 165°].

Гексафенилбензол. 1,5 *мл* диизобутилалюминийгидрида растворяют в 50 *мл* ксилола и нагревают до 140°. Затем в течение 10 мин. в смесь прикапывают 20 *г* расплавленного толана, который предварительно сушат в течение 50 час. Спустя 10 час. начинается вначале небольшое и затем обильное выделение кристаллов. После охлаждения отделяют кристаллы, окрашенные в слабо желтый цвет в виде листочков; их вес 16 *г* (80% от теоретического в расчете на загруженный толан), т. пл. 422—424°, а после перекристаллизации из *о*-дихлорбензола 425—426° (по Бейльштейну 426°). Сделан анализ и определен молекулярный вес.

1,1,2,3,4-Пентаэтилбутадиен-1,3 [3,4,5-триэтилоктадиен-(3,5), (XIV); H вместо al; идентифицирован неточно]. 20 *г* (0,244 моля) гексина-3 нагревают с 13,9 *г* (0,122 моля) триэтилалюминия в течение 20 час. на 80°. После этого из смеси отгоняют под вакуумом только 0,54 *г* гексина. Алкоголизом продукта реакции и последующей разгонкой на колонке с вращающейся лентой высотою 1 *м* получено 16,0 *г* (68% от теоретического) фракции, с т. кип. 106° при 86 *мм* рт. ст., n_D^{20} 1,4582.

$C_{14}H_{26}$ (194,4). Вычислено C 86,51%; H 13,49%. Найдено C 86,26%; H 13,41%. Мол. вес 196.

цис-1, 2-Дифенилбутен-1 (этилстильбен). 10,0 *г* (0,056 моля) толана нагревают при 80° с 40 *г* (0,35 моля) триэтилалюминия в течение 20 час. После обработки получают 7,0 *г* (60% от теоретического) этилстильбена с т. кип. 118—119° при 3 *мм* рт. ст., n_D^{20} 1,5973.

$C_{16}H_{16}$ (208,3). Вычислено C 92,26%; H 7,74%. Найдено C 92,23%; H 7,51%. Мол. вес 198.

Из кубового остатка можно выделить 1,0 *г* тетрафенилбутадиена-1, 3, который после перекристаллизации из ледяной уксусной кислоты имеет т. пл. 184°.

Гидрирование. 5,5 *г* этилстильбена, растворенных в ледяной уксусной кислоте, поглощают при нормальном давлении и температуре 20° в присутствии никеля Ренея 580 *мл* (н. т. д.) водорода (98% от теоретического). Гидрированный продукт имеет 292—293° при 760 *мм* рт. ст. и n_D^{20} 1,5528 (по литературным данным [16] т. кип. 292,52° при 760 *мм* рт. ст., n_D^{20} 1,5518).

Получение 1, 2, 3, 4-Тетраэтилбутадиена-1, 3 из триизобутилалюминия и гексина-3. 32,0 *г* (0,162 моля) триизобутилалюминия и 82 *г* (1 моль) гексина-3 (молярное соотношение 1 : 6,2) нагревают с обратным холодильником (температура жидкости 82°). При этом выделяется газ. Газ конденсируют в ловушке, охлаждаемой смесью ацетона и сухой углекислоты. Через 12 час. выделение газа прекращается. Всего выделяется 8 *г* изобутена (88,5% от количества введенного триизобутилалюминия). Избыток (57 *г*) гексина-3 отгоняют под вакуумом. Поглощается 25 *г* (0,305 моля) гексина-3. При переработке получают 18 *г* (72% превращенного гексина-3) тетраэтилбутадиена с т. кип. 85° при 18 *мм* рт. ст., n_D^{20} 1,4611.

1, 2, 3, 4-Тетрафенилбутадиен-1, 3 из толана и триизобутилалюминия. Продукт получают аналогичным образом с выходом 75—80% от теоретического.

ЛИТЕРАТУРА

1. Müller H., Dissertation, Techn. Hochschule Aachen (1956).
2. Ziegler K., Gellert H. G., Nagel K., Schneider J., Lieb. Ann. Chem., **589**, 91, 103 (1954).
3. Ziegler K., Nagel K., неопубликованные данные.
4. Wilke G., Müller H., Chem. Ber., **89**, 444 (1956).
5. Wilke G., Müller H., Lieb. Ann. Chem., **618**, 267 (1958).
6. Ziegler K., Angew. Chem., **68**, 721, 728 (1956).
7. Robinson R., Chem. Age, **74**, 997 (1956).
8. Hoffmann E. G., Lieb. Ann. Chem., **629**, 104 (1960).
9. Schomburg G., Dissertation, Techn. Hochschule Aachen (1956).
10. Ziegler K., Angew. Chem., **71**, 623 (1959).
11. Hoffmann E. G., Lieb. Ann. Chem., **618**, 276—285 (1958).
12. Smith L. I., Hoehn H. H., J. Am. Chem. Soc., **63**, 1184 (1941).
13. Klages A., Heilmann S., Ber. dtsch. chem. Ges., **37**, 1447 (1904).
14. Stoermer R., Becker W., Ber. dtsch. chem. Ges., **56**, 1440 (1923).
15. Blomquist A. T., Burge R. E., Sucsy A. C., J. Am. Chem. Soc., **74**, 3639 (1952).
16. Serijan K. T., Wise P. H., J. Am. Chem. Soc., **74**, 365 (1952).

Глава XVII

СИНТЕЗ СПИРТОВ ИЗ АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Циглер К., Крупп Ф., Цоэель К. [1]

Ziegler K., Krupp F., Zosel K., Lieb. Ann. Chem., 629, 241, 1960

В данной статье детально рассмотрены опубликованные ранее данные [2, 3] о превращении алюминийтриалкилов в алкоголяты алюминия и спирты в присутствии воздуха или кислорода. Этот способ в сочетании с получением алюминийтриалкилов из олефинов и последующей достройкой этиленом низших алюминийтриалкилов до высших представляет собой хороший метод производства многих весьма разнообразных первичных спиртов. Спирты по отношению к исходным олефинам являются продуктами присоединения гидроксила и водорода в направлении, обратном правилу Марковникова.

В определенных условиях алюминийтриалкилы очень легко могут быть окислены до соответствующих алкоголятов

$$R_3Al + 1\frac{1}{2} O_2 \longrightarrow (RO)_3 Al.$$

Поскольку из трех валентностей Al—C (третья реагирует значительно медленнее, чем две первые) легко реагирует с CO_2 только первая (см. следующую главу, стр. 310), автоокисление алюминийорганических соединений играет такую же роль для идентификации и определения положения алюминия, как «карбонизация» для алкильных соединений щелочных металлов и магния.

В принципе эта реакция аналогична реакции автоокисления магний- и литийалкилов. Хотя обычно для этих металлалкилов реакция протекает также легко, практического значения она не имеет, поскольку литийорганические и магнийорганические соединения образуются из алкилгалогенидов, которые в свою очередь чаще всего получают из спиртов. Для алюминийтриалкилов, полученных из олефинов, вследствие доступности последних положение совсем иное. Отличительной чертой этого метода является предпочтительное получение первичных алюминийалкилов из олефинов с группами CH_2. Присоединение alH к группе

$\rangle C{=}CH_2$ вместе с автоокислением совершенно аналогично присоединению воды в направлении, обратном правилу Марковникова, которое до сих пор еще не осуществлено. Этот способ, таким образом, заполняет совершенно отчетливо наметившийся пробел в препаративной методике. Рекомендуется пересмотреть с целью дальнейшей доработки следующие способы получения спиртов: 1) из олефинов (полученных крекингом парафинов); 2) от высших алюминийалкилов, полученных из этилена, к чистым жирным спиртам, причем спирты с нечетным числом атомов C так же доступны, как и с четным; 3) от α-димеров олефинов (см. стр. 173) к α-разветвленным спиртам типа $R(R')CH—CH_2OH$ и 4) от многих олефинов различного происхождения с группой $\rangle C{=}CH_2$ к соответствующим спиртам $\rangle CH—CH_2OH$. В качестве примеров можно привести диизобутилен, лимонен, камфен, β-пинен и α-метилстирол. Кроме того, применение этого способа выгодно благодаря низкому эквивалентному весу алюминия: на получение 1 моля спирта требуется лишь 9 *г* Al.

Окисление триалкилалюминия протекает через промежуточную стадию образования перекисей

$$alR + O_2 \longrightarrow al—O—O—R \quad и \quad al—O—O—R + alR \longrightarrow 2alOR.$$

При правильном проведении опыта уловить образование перекисей не удается. Однако такой механизм с большой достоверностью был доказан Мюллером и Тёпелем [4] для литийалкилов и в следующем году был подтвержден Уоллингом и Баклером [5] для соединений Гриньяра. В качестве продукта окисления у триалкилбора можно без особых затруднений выделить, как установлено Вильке и Нейбахом, эфир алкилдиперборной кислоты $R—B(OOR)_2$, который при соответствующей дальнейшей обработке был превращен с высоким выходом в алкилгидроперекись. Образование перекисной группы при этой реакции было объяснено несколько ранее Дэвисом с сотрудниками * [6, 7].

Если не предъявлять особенно высоких требований к количественному протеканию реакции окисления и удовлетвориться выходом 70—80% (а иногда даже больше), то этот способ кажется простым и не требует каких-либо особых решений. Если же эту реакцию рассматривать более тщательно, то возникающие в ее процессе осложнения требуют дальнейшего изучения. В данной статье рассматривается лишь начальная стадия работы и вопрос повышения выхода остается нетронутым.

Если в приборе для измерения поглощения газов в большом количестве углеводорода с низкой упругостью пара (например,

* Ср. также новые сообщения по этому вопросу [8, 9], а также работу Сладкова и др. [10], которые обсуждают такой ход реакции и качественно доказывают образование перекисей при автоокислении триалкилалюминия.

декалине) разбить ампулу с триалкилалюминием в присутствии кислорода и тотчас же при встряхивании замерить поглощение газа при 0°, то первые 0,5 моля кислорода практически моментально переходят в раствор, вторые 0,5 моля также — настолько быстро, что замерить поглощение почти невозможно. Лишь затем кривая поглощения изгибается и последние 0,5 моля поглощаются более 1 часа. Конец окисления ни в одном из случаев отчетливо установить не удается, хотя, несомненно, поглощается не менее 1,5 моля O_2. Чтобы получить лучшие результаты, нужно применять триалкилалюминий с высокой активностью.

Побочные реакции (их, несомненно, несколько) во время одного из опытов с триэтилалюминием были настолько заметны, что газовое пространство к концу опыта содержало некоторое количество этана, даже тогда, когда в системе было исключено всякое присутствие следов влаги. Очевидно, это можно объяснить потерей алюминием небольшой части алкильных групп в виде парафинов.

Другая часть (около 10%) продукта окисления высших алюминийтриалкилов оказывается в высококипящем или соответственно неперегоняющемся остатке от дистилляции спиртов.

Другие осложнения могут возникнуть из-за возможного содержания алкилалюминийгидридов. Окисление дидодецилалюминийгидрида по сравнению с тридодецилалюминием дает значительно меньше додецилового спирта, чем можно было бы ожидать исходя из имеющегося додецилена. Использование обоих алкилов дидодецилалюминийгидрида менее полное, чем каждого из трех алкилов тридодецилалюминия.

Значительное количество гидрида могут содержать алюминийтриалкилы, являющиеся производными α-разветвленных олефинов (см. стр. 70 и далее), например триалкилалюминий — производный камфена. От гидрида можно освободиться, если в течение некоторого времени продукт, содержащий гидрид, нагревать при 60—80° с избытком другого α-разветвленного олефина, который имеет более низкий молекулярный вес. Удобным для этой цели является 2-метилпентен-1 (димер пропилена). При таких условиях реакция вытеснения еще не заметна; гидрид же активно превращается в алкилалюминий. После окисления основной продукт реакции смешивают с низшим спиртом (например, с 2-метилпентанолом-1), который при перегонке отгоняется первым. Другой способ устранения гидридов еще не испытан. Он заключается в осторожном приливании эквивалентного гидриду количества спирта или кетона, например ацетона (предварительно сильно разбавленного углеводородами). Согласно исследованиям, связь Al—H реагирует ранее связи Al—C. Можно точно установить момент, когда гидрид совершенно исчезает, но алкил в сколько-нибудь заметном количестве не израсходован.

Причиной образования гидридов в алюминийтриалкилах является то, что по применяемому способу получения алюминийтриалкилов из изобутилалюминиевых соединений избыточный олефин удаляют в жестких условиях. Часто присутствия алюминийгидридов избежать не удается, хотя на это и затрачивается много времени. Вопрос, целесообразно ли вести окисление в присутствии избытка олефинов (отделение олефинов от алкоголятов алюминия перегонкой не представляет трудностей), еще подробно не изучен. Выбирая условия синтеза, необходимо считаться с осложнениями, которые могут быть вызваны автоокислением олефинов. По сравнению с предложенным выше, более целесообразным кажется другой способ. Если триалкилалюминий обрабатывать в присутствии избытка олефина 0,5 моля любого не содержащего спирта алкоголята алюминия, являющегося производным спирта, кипящего ниже, чем заданный конечный продукт (например, бутилат алюминия для соединений алюминия с 8 и более атомами углерода в алкильной группе), то получаются соединения типа $R'OAlR_2$, от которых свободные олефины можно полностью отделить отгонкой в вакууме без всякой опасности отщепления олефинов от алкилов. После окисления и регенерации «вспомогательный спирт» возвращается в процесс. При применении этого варианта в конечном итоге заметно уменьшается количество высококипящих побочных продуктов.

Рекомендовать только один из описанных в данной работе способов не следует. Во всех исследованных разнообразных случаях были получены довольно просто и легко даже такие спирты, которые до сих пор получали очень сложным путем (первичный камфен и β-пиненгидрат).

Восстановление карбоксильной группы ундециловой кислоты до спиртовой сочетанием прямого синтеза ундекандиола-1,11 из этой кислоты с присоединением AlH к конечной двойной связи и окислением конечного атома алюминия, подтверждает применимость новых реакций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для осуществления окисления простейшим путем достаточно пропускать или продувать через колбу, наполненную триалкилалюминием, хорошо осушенный воздух.

Сушка. Для лабораторных опытов оказалось удобным применять осушительную колонну. Она представляет собой стальную трубу длиной 120 *см* и диаметром 8 *см*, заполненную едкой щелочью (KOH) на пемзе. Осушитель готовят нагреванием 4 *кг* технического KOH с 40 *л* гранулированной пемзы во вращаю-

щемся барабане, изготовленном из широкой стальной трубы. Барабан закрепляется на станине большого автоклава, над свободным пламенем обычной горелки. Температура к концу нагревания достигает 400°. По окончании нагревания барабан охлаждают, не прерывая вращения.

Окисление. Вначале окисление проводят при охлаждении, в конце реакции температура повышается до 30—50° и в случае надобности реакционную массу немного подогревают. Для окисления применяют (см. ниже) цилиндрический сосуд, в котором равномерно распределенный воздух проходит через высокий слой реакционного вещества. На рис. 1 показан прибор, применяемый для лабораторных целей. При поступлении кислорода в нижний конец концентрической трубки, заполненной стеклянными шариками, начинается интенсивная циркуляция жидкости, которая охлаждается вне аппарата. Часто кислород разбавляют нейтральным углеводородом (типа толуола или гептана), чтобы не получать вязких продуктов окисления, или применяют вначале смесь азота с кислородом, содержащую менее 20% O_2. При получении спиртов с числом атомов углерода 8 или более можно применять просто воздух. При окислении очень быстро связываются кислородом первая и вторая валентности алюминия. В опытах крупного масштаба, которые проводятся в цилиндрическом реакторе при высоте слоя 6 *м*, можно легко достигнуть такого положения, что при применении воздуха газ, выходящий из реактора, будет представлять чистый азот. Поскольку третья валентность алюминия окисляется медленно, часто наблюдается проскок кислорода. Доокисление возможно лишь чистым кислородом. К сожалению, до сих пор еще неизвестно ни одной характерной реакции, с помощью которой можно было бы четко установить конец окисления; такая реакция известна лишь для первой валентности Al—C, но не для второй и третьей. При применении воздуха надежным показателем наличия процесса окисления является присутствие кислорода в отходящем газе, особенно при хорошем распределении пузырьков газа, высоком слое и значительной скорости потока. Характерным признаком является также полное отсутствие разогревания за счет собственной теплоты реакции после выключения охлаждения. Измерить



Рис. 1. Аппарат для окисления триалкилалюминия (небольшая модель).

полный расход кислорода можно общеизвестными способами, и после поглощения 1,5 молей на 1 моль триалкилалюминия прекратить реакцию. Вследствие протекания побочных реакций окисление всех связей Al—C заканчивается лишь после израсходования более 1,5 молей O_2.

После окисления полученный алкоголят алюминия и его раствор загружают в колбу и нагревают в вакууме до 150° (но не выше) до тех пор, пока отгоняются летучие продукты. При этом удаляются растворитель и летучие побочные продукты (олефины, образовавшиеся еще при получении алюминийтриалкилов, некоторое количество их, очевидно, дополнительно образуется в процессе окисления).

Алкоголяты, полученные в результате окисления, представляют собой маслянистые жидкости даже тогда, когда соответствующие алюминийалкоголяты, изготовленные из спиртов и алюминия, твердые. Очевидно, побочные продукты реакции окисления, загрязняя продукт, мешают кристаллизации.

В конце процесса окисления реакционную смесь разлагают водой и минеральной кислотой и выделяют спирт обычным методом.

Октанол-1 из α-октена: выход 72,5% от теоретического; т. кип. 81,5°; n_D^{20} 1,4292 (По Бейльштейну 1,4291). Продукт не имеет запаха. Стадия получения триоктилалюминия описана на стр. 28, вариант 4.

Додеканол-1 из α-додецена, 2-метилпентанол-1 из 2-метилпентена-1 и 2-этилгексанол-1 из 2-этилгексена-1 были получены аналогичным образом через соответствующие соединения алюминия.

Окисление продуктов реакции достройки. Тщательно приготовленные продукты реакции достройки дают смесь жирных спиртов четного и нечетного рядов, кривые разгонки которых имеют четкие ступени, характерные (см. стр. 226) для парафинов или олефинов, полученных из продуктов достройки. Горизонтальные участки кривых с незначительными отклонениями показывают действительные температуры кипения соответствующих спиртов *.

Опыт по получению подобных продуктов из другого исходного сырья, проведенный на полузаводской установке. Исходный продукт шпальтьоль 1 (продукт крекинга по Фишеру—Тропшу)

* Этот опыт можно рекомендовать как технический способ получения высших первичных жирных спиртов из этилена через реакцию достройки. Результаты опытов, проведенных на пилотных установках, аналогичны, ср. [11].

имеет т. кнп. 145—226° и следующий состав (дистилляционный аналнз):

	C_9	C_{10}	C_{11}	C_{12}	C_{13}	Остаток $C_{13}+C_{14}$	Итого
Количество, об. % . . .	5,4	26,5	27,2	23,7	8,2	9,0	
Мол. вес.	126	140	154	168	182	189	
Количество, *моль/л* [a]	0,32	1,42	1,32	1,07	0,35	0,36	4,84

(или 6,45 *моль/кг* $d=0{,}75$)

[a] Вычислено [illegible] учетом плотностей отдельных фракций.

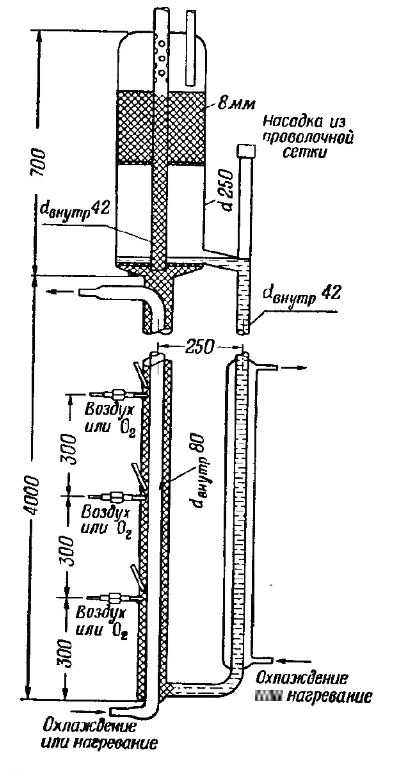


Рис. 2. Аппарат для окисления триалкилалюмииия (укрупненная модель).

Отверстия для воздуха и кислорода разделены [illegible] группы и расположены под углом 120° (в каждой группе по 3 отверстия). Размеры даны в миллиметрах.

Средний молекулярный вес составляет 155. Посредством определения бромного числа в смеси было найдено 3,75 моля двойных связей на 1 *кг*. Олефины с четным числом атомов С и средним молекулярным весом 155 должны содержать 6,45 *моля/кг* двойных связей, т. е. содержание олефинов составляет в среднем 58%. Инфракрасный спектр показал содержание 80—90% двойных связей.

60 *кг* продукта были обработаны изобутилалюминиевыми соединениями (триалкилалюминием [illegible] диалкилалюминийгидридом). Всего взято 135 *экв* (органический алюминий + гидрид алюминия). В олефинах содержалось 224 моля двойных связей, из которых примерно 180—200 молей — в реакционноспособной форме. Алюминий применяли [illegible] избытке, чтобы как можно больше снизить концентрацию гидрида в конечном продукте. Выход вычисляется по количеству израсходованного алюминия.

Олефины нагревали в большом металлическом цилиндрическом реакторе с необходимым количеством изобутилалюминиевых соединений [illegible] прибавляли столько бензола, сколько требуется для того, чтобы смесь кипела при 120° (температура флегмы). После выделения 94% расчетного количества изобутилена

(6 час.) при дальнейшем кипячении он больше не отгонялся. Бензол был удален при 120°, и вся реакционная масса аппарата была использована для окисления.

Для окисления применяли аппарат емкостью 24 *л* (рис. 2). Окисление начинали с осторожного введения хорошо осушенного воздуха при температуре около 30°. Двойное охлаждение, снаружи и изнутри, очень заметно замедляет ход реакции. Окисляемая жидкость во время окислеиия циркулирует и потому хорошо перемешивается. В течение 10 час. температуру постепенно повышали до 95°, причем систему охлаждения использовали также и для нагревания (циркуляция предварительно нагретой воды). По истечении указанного времени окисление закончилось, о чем свидетельствовало то, что пробы газа, отбираемые через каждые 0,5 часа из верхней части аппарата, оказались чистым воздухом.

Собранные продукты окисления были объединены и освобождены от углеводородов в пленочном испарителе [12] при 180° и 1 *мм* рт. ст. Таким образом было получено в общем 23,2 *кг* густой, маслянистой смеси высших алюминийалкоголятов, которая после обработки водой и разбавленной серной кислотой дала всего 18,7 *кг* спирта. Затем 14 *л* спирта (11,8 *кг*) были тщательно разогнаны на колонке, соответствующей 100 теоретическим тарелкам. При этом были получены фракции с очень чистыми продуктами, соответствующими определенным группам по числу атомов углерода. Кривые разгонки значительно отличались от кривых разгонки спиртов, полученных из продуктов реакции достройки, тем, что все значения С в определенной области были представлены равномерно и не только с интервалом через 2 атома углерода. Однако переход был не так уж отчетлив, так как в исходном продукте Фишера — Тропша присутствует небольшая часть метилразветвленных спиртов.

В итоге было найдено

	C[illegible]	C_9	C_{10}	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{14}	Итого
Количество, *л*	0,7	1,0	3,3	3,0	2,0	3,0	1,0	14,0
Количество, *моли* . . .	4,45	5,73	17,3	14,5	8,9	12,4	3,4	66,88

Цифры, стоящис во втором ряду, соответствуют отрезкам между серединами восходящих участков кривой разгонки. Основная фракция, соответствующая горизонтальной площадке, составляет миниимум 80%. Температуры плавления первых пяти основных фракций (без дальнейшей очистки) составляют

	C_9	C_{10}	C_{11}	C_{12}	C_{13}
Т. пл., °С	—10,0	+4,4	+13,0	+21,0	+25,0
Значения API [a]	—5,0	+6,9	+15,9	+23,95	+30,6

[a] Значения по данным Американского нефтяного института (API).

Зак. 2658.

Выход можно рассчитать следующим образом: общее количество спирта 18,7 *кг* соответствует, как показано выше, 106 молям. Если их отнести ко всем 135 *экв* алюминия, то выход составит 78,5%. Изобутилалюминиевые соединения обладали, однако, активностью лишь на 82%. Для реакции вытеснения олефинами это означает, что из оставшихся 18% только 2 *экв* (вместо 3 *экв*) вступают в реакцию, т. е. лишь 94% от 135 *экв* или 127 *экв.* В пересчете на это количество выход составляет 83,5%. Опыт, конечно, не представляет оптимальных возможностей использования олефинов, так как намеренно работали с недостатком алюминийорганических соединений. Полного использования, вероятно, можно достигнуть, прибавляя изобутилалюминиевые соединения в небольшом избытке и к концу реакции вытеснения (после удаления максимально возможного количества изобутилена) снова насыщая связи Al—H при низких температурах (~80°) с помощью изобутилена или 2-метилпентена-1. Обратной реакции вытеснения опасаться не следует, так как положение равновесия неблагоприятно для $R_2CH—CH_2al$, а избыток разветвленных олефинов можно легко удалить уже при низких температурах. (Этот искусственный прием можно с успехом применять в случае частичного образования алюминийтриалкилов в результате сильного, обратимого распада, см. ниже.)

Если этот опыт получения триалкилалюминия (проведенный на укрупненной установке) путем реакции вытеснения из изобутилалюминиевых соединений принять за основу, то в указанном способе еще не все выяснено. Более легко триалкилалюминий получали непосредственно из продуктов расщепления по способу, описанному для трипропилалюминия (см. стр. 18). Конечно, для производства алюминийорганических соединений через изобутилен лучше использовать реактор высокого давления.

4-(β-оксиэтил)-циклогексен-1. Получение алюминиевого соединения осуществлялось в присутствии бензола при 100° из 108 *г* (0,545 моля) триизобутилалюминия и 176 *г* (1,62 моля) винилциклогексена-3 (димер бутадиена) (вариант 4, стр. 28). В течение 20 час. отщеплялось 92,5% теоретического количества изобутилена. Бо́льшая продолжительность опыта была обусловлена более низкой температурой. Бензол был отогнан в вакууме при 50—80°, вязкий остаток разбавлен толуолом и окислен воздухом и окончательно кислородом в аппарате, показанном на рис. 1, при 34°: получено 155,5 *г* (80,6% от теоретического) оксиэтилциклогексена, т. кип. при 16 *мм* рт. ст. +104,5°; n_D^{20} 1,4832. После повторного фракционирования пробы на колонке с вращающейся лентой показатель преломления не изменился. Этот еще не описанный спирт обладает приятным запахом.

Гидратроповый спирт из α-метилстирола. 125 *г* (0,63 *моля*) триизобутилалюминия и 354 *г* (3,0 моля) α-метилстирола (см. стр. 28) дают наряду с 19 *г* предгона 200 *г* (78% от теоретического в расчете на Al) гидратропового спирта, имеющего т. кип. при 15 *мм* рт. ст. 107,5—108° и n_D^{20} 1,5265 (по литературным данным, т. кип. 106—111° и n_D^{20} 1,5254 [13]).

Получение 2, 4, 4-триметилпентанола-1 из диизобутилена (см. стр. 28). Окисление проводилось в приборе, показанном на рис. 1, после разбавления толуолом. По предварительным данным, т. кип. при 14 *мм* рт. ст. 71—71,5° и n_D^{20} 1,4269, а после повторного тонкого фракционирования n_D^{20} 1,4268 (по литературным данным [14], т. кип. при 12 *мм* рт. ст. 68—69° и n_D^{20} 1,4260). Выход 77,3% (основная фракция).

Динеопентилэтанол. Получение динеопентилэтанола из сырого триизобутилена производится аналогично вышеописанному опыту. Т. пл. 36° (по Бейльштейну 44°).

1-Метил-4-(α-гидроксиизопропил)-циклогексен-1 (α-терпинеол) из лимонена. Протекание опыта и свойства конечного продукта зависят от качества исходного терпена. При реакции вытеснения 3 молей лимонена 1 молем триизобутилалюминия сначала получали (после отгонки некоторого количества углеводородов в глубоком вакууме при 80°) триалкилалюминий, содержащий большое количество гидрида. Лишь после повторной обработки свежим лимоненом при 80° гидрид был удален. Лимонен, несомненно, содержит еще другой терпен. (Как оказалось, чистый, структурно однородный лимонен или дипентен получается из сырого продукта через алюминиевые соединения.) Окисление протекало в течение 8 час. при 37°.

Алкоголят алюминия разлагали водой и перегоняли с паром. 100 *г* обработанного масла дают следующие фракции:

Фракции	I	II	III	IV
Т. кип. при 0,6 *мм* рт. ст.	65—66°	67—72°	73—77°	78—79°
n_D^{20}	1,4830	1,4853	1,4862	1,4864
Количество, *г*	5	29	43	23

Анализами II—IV фракций было доказано наличие соответствующего соединения $C_{10}H_{18}O$. Во фракциях II—IV в основном содержится ожидаемый α-терпинеол.

«Первичный камфенгидрат» из камфена. Опыт проводился уже в то время, когда еще не была известна особая склонность алюминийтриалкилов к отщеплению 1 моля камфена. 108,5 *г* (0,55 моля) триизобутилалюминия и 388 *г* (2,49 моля) камфена в бензоле при 110° в течение 6 час. дают 51,5 *г* (56% от теоретического) и за 21 час — 68,4 *г* (74,4% от теоретического) изобутилена. Остаток после реакции дает с изохинолином ярко

выраженную положительную реакцию на гидрид. (Наличие большого количества гидрида затрудняет отделение изобутилена, а его недостаток способствует ему.) После добавления 200 *мл* 2-метилпентена-1 реакционную смесь нагревали при 70° в течение 2 час., метилпентен отгоняли в вакууме при максимальной температуре 50° и остаток окисляли в толуоле в течение 9 час. при 40°. После окончательной обработки при перегонке в вакууме как предгон получали значительное количество камфена и затем при 117° и 15 *мм* рт. ст. собирали основную фракцию 157 *г* (62% от теоретического в пересчете на Al). Продукт был довольно чистый: т. пл. 75—76° (по литературным данным [15], 77°).

«Первичный β-пиненгидрат» (миртанол [16]) из β-пинена. Для вытеснения использовали 2,15-кратный избыток β-пинена в пересчете на его теоретическое количество. Окончательно спирта было получено 84% от теоретического (расчет по анализу). Т. кип. при 12 *мм* рт. ст. 116—116,5°, n_D^{20} 1,4898 (по литературным данным, т. кип. при 5 *мм* рт. ст. 92° и n_D^{20} 1,4910 [16]). Полученный спирт — бесцветное, довольно вязкое масло с запахом камфары.

Ундекандиол-1,11 из ундецен-1-ола-11 или ундециленовой кислоты. 17 *г* (0,1 моля) ундеценола в 20 *мл* бензола, полученного из эфира ундециленовой кислоты и 2 молей диизобутилалюминийгидрида [17], были медленно добавлены в кипящую смесь 20 *мл* диизобутилалюминийгидрида и 20 *мл* бензола. При этом выделилось 2,4 *л* газа. После этого добавляли 20 *мл* гидрида и нагревали еще 2 часа, затем добавляли 15 *мл* 2-метилпентена-1 и нагревали в течение часа. Последней добавкой устраняли избыток гидрида. После охлаждения через смесь, разбавленную перегнанным бензолом, продували 10 *л* сухого воздуха (причем наблюдалось выделение тепла), вся смесь застывала, превращаясь в смолистую бесцветную массу. Эту массу разбавляли 200 *мл* бензола и передавливали в колбу с мешалкой, где окисляли 25 *л* воздуха и доокисляли 10 *л* кислорода. Разогревания больше не происходило. После разложения реакционной смеси разбавленной серной кислотой из бензола получали 14,5 *г* (77% от теоретического) ундекандиола-1,11 с т. пл. 54°.

Таким образом, из 18,6 *г* (0,1 моля) ундециленовой кислоты, разбавленной 150 *мл* бензола и 70 *мл* диизобутилалюминийгидрида (10 *мл* для нейтрализации, 60 *мл* для восстановления и присоединения по месту двойных связей), разбавленного в 20 или 200 *мл* бензола, получили 9,5 *г* (51% от теоретического) ундекандиола. При соответствующей доработке этот выход можно значительно увеличить.

ЛИТЕРАТУРА

1. Krupp F., Dissertation Techn. Hochschule Aachen (1955).
2. Ziegler K. a) Experientia (Basel), Suppl. II, 274 (1955); b) франц. пат. 1134907, Dtsch. Prior. 7/VIII 1954 (Ziegler K.) [C. A., 51, 12130 (1957)].
3. Ziegler K., Krupp F., Zosel K., Angew. Chem., 67, 425 (1955).
4. Müller E., Töpel T., Ber. dtsch. chem. Ges., 72, 273 (1939).
5. Walling C., Buckler S. A., J. Am. Chem. Soc., a) 75, 4375 (1953); б) 77, 6032 (1955).
6. Davies A. G., Moodie R. B., Chem. and Ind., 1957, 1622.
7. Abraham M. H., Davies A. G., Chem. and Ind., 1957. 1622.
8. Hock H., Kropf H., Ernst F., Angew. Chem., 71, 541 (1959).
9. Hock H., Ernst F., Chem. Ber., 92, 2716, 2723, 2732 (1959).
10. Сладков А. М., Маркевич В. А., Явич И. А., Лунева Л. А., Чернов В. Н., ДАН СССР, 119, 1159 (1958) [C. A., 52, 19902 (1958)].
11. Chem. Week, 83, Heft 13, S. 61 (1958).
12. Schneider R., Chemie Ing. Techn., 27, 257 (1955) [C. A., 49, 10678, (1955)].
13. Eliel E. L., Freeman J. P., J. Am. Chem. Soc., 74, 923 (1952).
14. Hadley D. J., Hall R. H., Heap R., Jacobs D. I. H., J. Chem. Soc. (London), 1954, 1416.
15. Henderson G. G., Sutherland M. M. J., J. Chem. Soc. (London), 105, 1710, 1717 (1914).
16. Ipatieff V. H., Czajkowski G. J., Pines H., J. Am. Chem. Soc., 73, 4098 (1951).
17. Ziegler K., Schneider K., Schneider J., Lieb. Ann. Chem., 623, [illegible] (1959).

Глава XVIII

РЕАКЦИИ АЛЮМИНИЙТРИАЛКИЛОВ С ДВУОКИСЬЮ УГЛЕРОДА И СЕРНИСТЫМ АНГИДРИДОМ

Циглер К., Крупп Ф., Вейер К., Ларбиг В.

Ziegler K., Krupp F., Weyer K., Larbig W.,
Lieb. Ann. Chem., **629**, 251, 1960

При действии углекислоты на алюминийтриалкилы в зависимости от условий реакций могут быть получены: 1) триалкилкарбинолы, 2) 1 моль карбоновой кислоты и 3) 2 моля карбоновой кислоты. При первой реакции так же, как и при второй, используется лишь одна валентность Al—C. Посредством доокисления в случае 2 может быть получено дополнительно [illegible] моля спирта. SO_2 образует со всеми тремя связями Al—C сульфиновую кислоту, особенно если действуют по принципу обратного порядка загрузки реагентов.

Если вводить при комнатной температуре в триэтилалюминий углекислый газ, то последний поглощается жидкостью с выделением тепла. Если благодаря охлаждению установить температуру 30—40° и реакцию довести до конца, то получается триэтилкарбинол с высоким выходом в пересчете на поглощенный углекислый газ, а также совсем небольшое количество пропионовой кислоты. При этом реагирует лишь одна алкильная группа, и соответственно этому выход карбинола также высок.

Опыт показал, что максимальная реакционная активность, аналогичная активности реактива Гриньяра, свойственна только истинным алюминийтриалкилам и что связи Al—C резко понижают свою реакционную активность при переходе от группировки $—C—Al\begin{smallmatrix}\diagup C— \\ \diagdown C—\end{smallmatrix}$ к расположению $—C—Al\begin{smallmatrix}\diagup C— \\ \diagdown O—\end{smallmatrix}$. Триэтилкарбинол образуется по следующей схеме:

$$(C_2H_5)_3Al \xrightarrow{CO_2} \underset{I}{(C_2H_5)_2AlOCOC_2H_5} \xrightarrow{2Al(C_2H_5)_3}$$

$$\longrightarrow \underset{II}{(C_2H_5)_2AlOAl(C_2H_5)_2} + \underset{III}{(C_2H_5)_3COAl(C_2H_5)_2} \xrightarrow{H_2O} \underset{IV}{(C_2H_5)_3COH.}$$

В промежуточном состоянии перед гидролизом весь алюминий находится в виде групп $(C_2H_5)_2Al—O—$, что доказывается данными гидролиза, при котором почти две трети присутствующих алкильных групп превращаются в этан. Несмотря на высокую концентрацию металлалкилов alC_2H_5 в реакционной смеси, дальнейшее взаимодействие с углекислым газом не имеет места.

То обстоятельство, что практически не образуется никаких карбоновых кислот (как это имеет место при получении из большинства соединений Гриньяра), связано с тем, что первый продукт реакции, диэтилалюминийпропионат (I), способен смешиваться с триэтилалюминием и реагировать тотчас же с двумя новыми молекулами триэтилалюминия, т. е. происходит образование соединений (II) и (III) — процесс, аналогичный реакции 2 молей алкилмагнийгалогенида с 1 молем сложного эфира. Образование третичных спиртов возможно также и при действии реактива Гриньяра на CO_2, но оно протекает преимущественно как побочная реакция.

Карбоновые кислоты получают в том случае, если изменяют условия проведения опыта так, чтобы подавить реакцию (I) → → (II) + (III). Это легко удается, если в хорошо перемешиваемый углеводород, непрерывно насыщаемый CO_2, при значительном охлаждении добавлять по каплям триалкилалюминий. В этом случае выход приближается к теоретическому (1 моль кислоты из 1 моля триалкилалюминия). Это, конечно, не является лучшим использованием алюминийтриалкилов, но способ представляет очень легкий переход от группы $\rangle C{=}CH_2$ к группе $\rangle CH—CH_2—COOH$.

По отношению к кислороду диалкилалюминиевые соли карбоновых кислот [(I) и аналоги] обладают обычной реакционной способностью. Поэтому синтез карбоновых кислот можно объединить с синтезом спиртов. Только после реакции обмена с CO_2 необходимо подводить воздух или кислород до насыщения, чтобы после разложения кислотой карбоновая кислота и спирт находились в соотношении 1 : 2 и выход приближался к теоретическому (см. гл. XVII, стр. 298).

Чтобы предотвратить усложняющую синтез промежуточную реакцию (I) → (II) + (III) для реакции с CO_2, применяют не сами алюминийтриалкилы, а их эфираты. Последние, видимо, вследствие большой величины молекулы имеют более низкую реакционную способность, чем сами алюминийтриалкилы. При комнатной температуре реакция не идет. При нагревании эфиратов до 100—120° начинается растворение CO_2 и эфир тотчас же улетучивается с избытком CO_2. В этом случае в качестве конечного продукта опять получается диалкилалюминиевая соль карбоновой кислоты. При 120° эфираты не дают реакций (I) → (II) + (III), а если они и протекают, то очень медленно.

Разумеется, и здесь с помощью кислорода дополнительно можно получить 2 моля спирта.

Если работать под давлением при 200—220°, то можно с помощью CO_2 «карбонизировать» еще и вторую валентность Al—C. Для получения третичных спиртов нужно прежде всего в указанных выше условиях провести предварительную стадию с целью получения промежуточного продукта (I), который затем загрузить в автоклав (загрузку можно производить в присутствии CO_2) для дальнейшего синтеза. Наконец, синтез можно еще более упростить, если эфираты обрабатывать CO_2 в автоклаве под давлением, повышая температуру в конце реакции до 220°. Если через $R—CO_2—AlR_2$ пропускать при 220° и нормальном давлении CO_2, то при таких условиях начинается разложение, объяснения которому еще не дано.

Различные исследователи, заинтересованные сообщениями об алюминийтриалкилах, ранее опубликованными, занимались превращением этих веществ в карбоновые кислоты. Так, Захаркин и Гавриленко [1] сообщили, что они, воспользовавшись ранними данными Циглера [2], получили из триэтилалюминия триэтилкарбинол и карбоновую кислоту, достигнув выхода около 60% от теоретического (в расчете на 3 валентности Al). Эти авторы работали в присутствии эфира и под давлением. Описанные выше положения в то время еще не были известны. Карбонизация алюминийтриалкилов описана также в новой патентной литературе [3]. Постоянно получающиеся (также для одной Al—C-валентности) низкие выходы и приведенные описания опытов дают возможность предполагать, что авторы также не выявили особенностей реакции, однако уже они рекомендовали получать в качестве второго продукта реакции спирты путем окисления.

С сернистым ангидридом реагируют сразу все три валентности Al, причем первая — настолько энергично, что при введении SO_2 в триалкилалюминий (также при охлаждении в растворе) отмечается значительное уменьшение выхода сульфиновой кислоты за счет дальнейшей реакции уже образовавшегося сульфината алюминия с еще не прореагировавшим AlR_3. Этого недостатка можно избежать тремя способами.

1. Перед введением SO_2 триалкилалюминий превращают с помощью хлорида алюминия в диалкилалюминийхлорид или даже в алкилалюминийдихлорид. Последний дает затем с SO_2 алкилсульфиновую кислоту в количестве, соответствующем числу алкильных групп. Реакция известна уже ранее для метилалюминийсесквихлорида [4].

2. Употребляют эфираты. По этому принципу Бейкер и Сислер [5] получили из эфирата триэтилалюминия этансульфиновую кислоту.

3. Применяют опять принцип обратного порядка загрузки реагентов, т. е. триалкилалюминий вводят в сернистый ангидрид при большом избытке последнего [6]. В этом случае исключительно гладко образуются 3 моля сульфиновой кислоты на 1 моль триалкилалюминия. Однако это возможно лишь для алюминийтриалкилов, у которых углеводородный остаток не разветвлен в α-положении, т. е. прежде всего для алюминийтри-*н*-алкилов. По-видимому, для веществ типа триизобутилалюминия или три-2-этилгексилалюминия в первую очередь проходит процесс восстановления, подобный тому, который был уже ранее описан [7].

Продукты реакции 3 молей SO_2 с алюминийтриалкилами (алюминиевые соли сульфиновых кислот) могут быть легко превращены в другие органические соединения серы — сульфохлориды, сульфоновые кислоты, меркаптаны. При этом нет необходимости выделять сульфиновые кислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение триэтилкарбинола из триэтилалюминия и CO_2

В 114 *г* (1 моль) триэтилалюминия при помешивании и внешнем охлаждении медленно пропускают ток тщательно высушенного и очищенного от воздуха CO_2. При этом температура повышается, превышая температуру окружающей среды. Расход газа контролируют взвешиванием. После поглощения 15 *г* газа в течение нескольких часов дальнейшего увеличения веса не происходит. Ранее подвижный и бесцветный триэтилалюминий становится вязким и приобретает желтоватый цвет, однако продукт реакции еще сильно реагирует с водой и воздухом. Из 0,1398 *г* вещества получается после алкоголиза 45,4 *мл* (н. т. д.) C_2H_6; из $Al(C_2H_5)_3 + {}^1/_3CO_2$ (129) с 2 *экв* alC_2H_5 по расчету получается 48,7 *мл* (н. т. д.).

Весь продукт реакции растворяют в 300 *мл* гексана и по каплям приливают к 500 *мл* метанола. После отгонки основного количества растворителя прибавляют воду и разбавленную серную кислоту и извлекают выделившееся масло эфиром. Содержащуюся в эфирном растворе кислоту нейтрализуют щелочью, экстракт подкисляют и отгоняют с паром. При этом пропионовую кислоту легко обнаружить по запаху; однако достаточно нескольких миллилитров 0,1 н. раствора щелочи, чтобы связать всю кислоту в дистилляте. Из эфирного раствора было выделено 35 *г* (90% от теоретического) триэтилкарбинола с т. кип. при 100 *мм* рт. ст. 81°, n_d^{20} 1,4297 (по Бейльштейну 1,4305).

Получение карбоновых кислот при использовании одной валентности Al—C

В циркуляционную установку через пористую стеклянную пластинку пропускают сильную струю CO_2 (40—50 *л/час* на 1 *л* объема реакционного пространства цилиндрического реактора) через углеводород (гептан, октан или толуол). Барботирование газа обеспечивает перемешивание. Двуокись углерода поступает из стального баллона через рессивер, две осушительные колонки (одна с перхлоратом магния, другая с пятиокисью фосфора) и газовый счетчик, заполненный дизельным маслом. Триалкилалюминий медленно вводят через капельную воронку прямо в растворитель, насыщенный CO_2, а не в газовое пространство. Скорость циркуляции CO_2 должна превышать во много раз скорость его поглощения, т. е. при указанной выше скорости на 1 *л* реакционного пространства в 1 час следовало подавать около 0,3—0,5 моля триалкилалюминия.

Получение β-этилэнантовой кислоты из триизооктилалюминия (три-2-этилгексилалюминия)

Прибавляют 803 *г* триизооктилалюминия (его активность 94%, т. е. 2,06 моля $Al(C_8H_{17})_3$ + 0,13 моля $(C_8H_{17}O)Al(C_8H_{17})_2$), в 531 *г* октановой фракции. Поглощается 46 *л* (н. т. д.) (2,05 моля) CO_2, что почти точно соответствует теоретическому увеличению веса. Реакция длится в общем 8 час. (реактор емкостью 2 *л* заполняли много раз). Из всей реакционной массы вначале было переработано 438 *г* (что соответствует 0,63 моля израсходованного триизооктилалюминия). Растворитель удаляли возможно полнее в вакууме при 100°, остаток разлагали серной кислотой, а верхний слой разделяли щелочью на нейтральную часть и кислоту. Нейтральная часть — 157 *г* 3-метилгептана, т. кип. 119°. Из щелочного раствора было получено 90,3 *г* (0,57 моля, 91% от теоретического) β-этилэнантовой кислоты. Т. кип. при 0,1 *мм* рт. ст. 71,5°, n_D^{20} 1,4332, кислотное число 353 (по расчетам 352). Принимая во внимание указанное выше, следовало ожидать получения из загруженного триизооктилалюминия 160 *г* 3-метилгептана и 100 *г* карбоновой кислоты.

Получение карбоновых кислот при использовании двух валентностей

В атмосфере азота отбирают 500 *мл* (398,7 *г*) продукта реакции предыдущего опыта (что соответствует 0,575 моля триизооктилалюминия) и помещают его в автоклав емкостью 1 *л*. Затем нагнетают туда 154 *г* (3,5 моля) CO_2. Автоклав нагревают до 220—240°. Давление возрастает до 181 *ат*, а затем падает до 155 *ат*. Окончательная обработка дает всего 169 *г* β-этилэнантовой кислоты (что соответствует 90% количества, рассчитанного на 2 валентности Al—C).

Таким же образом были получены: пеларгоновая кислота из три-*н*-октилалюминия, изовалериановая и *н*-валериановая кислоты из триизобутилалюминия и соответственно из три-*н*-бутилалюминия и, видимо, еще неизвестная β-циклогексен-3-ил-1-пропионовая кислота из 1-винилциклогексена-3 через соответствующий триалкилалюминий, т. пл. 33°.

Получение карбоновых кислот через эфираты триалкилалюминия

105 *г* (0,285 моля) триизооктилалюминия смешивают с 23 *г* абсолютного диэтилового эфира, затем подают (чтобы точно установить начало поглощения) в описанную выше циркуляционную установку осушенный CO_2. Циркулирующий газ проходит через сильно охлажденную ловушку и там отделяется от выделяющегося эфира. Поглощение CO_2 начиналось при 100° и заканчивалось через 5 час. при 120°. При окончательной обработке получено 40,2 *г* β-этилэнантовой кислоты (что соответствует 89% в пересчете на одну алкильную группу, связанную с Al).

Совместное получение карбоновой кислоты и спирта

Сначала 376 *г* (1,025 моля) триизооктилалюминия, растворенного в 582 *г* октановой фракции, тщательно обрабатывают CO_2 в циркуляционном аппарате и затем, как описано в предыдущей главе (стр. 302), при 23—25° чистым кислородом. Через 8 час. поглощение кислорода, контролируемое газовым счетчиком, заканчивается. Продукт реакции разлагают, не выделяя его из растворителя, с помощью серной кислоты, и разделяют на нейтральную часть и карбоновую кислоту. Из нейтральной части отгоняют растворитель на колонке, сначала при нормальном давлении, а затем под вакуумом. При этом получается 157 *г* (97% от теоретического) β-этилэнантовой кислоты с т. кип. при 11 *мм* рт. ст. 133—136°, n_D^{20} 1,4332, и 195 *г* (73% от теоретического) 2-этилгексанола-1 с т. кип. при 20 *мм* рт. ст. 92°.

Получение сульфиновых кислот из алюминийтриалкилов

1. *Через диалкилалюминийхлориды.* 92 *г* (0,25 *моля*) три-*н*-октилалюминия смешивают с 18 *г* (0,135 моля) хлористого алюминия и нагревают при 80° в течение 2 час. После прибавления 150 *мл* гексана вводят при охлаждении льдом и помешивании сухой SO_2, при этом температура не превышает 27°. После по-

глощения 16 *г* SO_2 реакция заканчивается. Продукты реакции разлагают водой и соляной кислотой, добавляют эфир и нейтрализуют эфирный экстракт 5%-ным раствором едкого кали. После повторного подкисления и экстрагирования эфиром было получено 106 *г* октансульфиновой кислоты-1 в виде бесцветного масла, которое затвердевает при 7—8°. Применявшийся три-*н*-октилалюминий не был высокочистым препаратом, поэтому выход достигает лишь 80%.

2. *Прямо из алюминийтриалкилов.* Вероятно, целесообразно вводить три-*н*-алкилалюминий прямо в жидкий SO_2. Чтобы предотвратить соприкосновение SO_2 с избыточным триалкилалюминием на поверхности прикапываемого металлалкила, давление паров в газовом пространстве снижают введением толуола.

Додекансульфиновая кислота-1. Раствор 70 *г* (0,13 моля) тридодецилалюминия в 78 *г* толуола прикапывают в охлажденный до —45° раствор 60 *г* (0,95 моля) SO_2 в 240 *г* толуола. При этом температура реакционной смеси повышается до —27°. Смесь медленно нагревают до комнатной температуры, при этом она после удаления части избыточного SO_2 застывает в виде прозрачного геля, из которого толуол удаляют в вакууме при температуре бани 70°. Тридодекан-1-сульфинат алюминия остается в виде белого порошка. После разложения разбавленной соляной кислотой получили 91 *г* свободной, уже довольно чистой сульфиновой кислоты с т. пл. 30°. Для удаления инородных примесей сульфиновую кислоту целесообразно растворить в 180 *мл* метанола и добавить горячий раствор метилата натрия, полученный из 13 *г* натрия и 180 *мл* метанола. При охлаждении натриевая соль выпадает в виде тонких листочков. Маточник отсасывают, осадок промывают метанолом, соль превращают в свободную кислоту и выделяют ее эфиром. Т. пл. 35°. Выход 88% от теоретического.

При приливании по каплям α-разветвленных алюминийтриалкилов типа триизобутилалюминия в раствор SO_2 в толуоле при низкой температуре внешне реакция протекает аналогично описанной. При подкислении соли алюминия выделяется заметное количество серы. Это говорит о том, что SO_2 частично восстанавливается.

22 *г* три-2-этилгексилалюминия превращают, как описано выше, в соль алюминия, которую суспендируют в 130 *мл* воды и смешивают с 30 *мл* концентрированной соляной кислоты; при этом соль большей частью переходит в раствор, одновременно выпадает сера. При охлаждении льдом через смесь пропускают 11 *г* хлора, затем прибавляют бисульфит и продукт извлекают эфиром. После отмывки раствором $NaHCO_3$, сушки и отгонки эфира получают 9,7 *г* мутного жидкого остатка, из которого удается отогнать в вакууме фракцию с т. кип. 132—138° при 19 *мм* рт. ст. После повторной ректификации этот продукт имеет при 17 *мм* рт. ст. т. кип. 131° и представляет собой прозрачную жидкость; n_D^{20} 1,4622. По данным анализа, продукт соответствует изооктансульфохлориду. При этом только небольшая часть (20—25%) загруженного алюминиевого соединения реагирует нормально (т. е. реакции между R_2AlCl или $RAlCl_2$ и SO_2 проходят в данном случае не лучше, чем реакция с AlR_3).

Этот способ, в принципе уже известный, рекомендуется применять при получении сульфохлоридов из алюминиевых солей сульфиновых кислот с прямыми цепями. В приведенных опытах выход составлял 70% от теоретического, считая на перегнанный продукт. Меркаптаны можно легко получить восстановлением цинковой пылью в ледяной уксусной или разбавленной соляной кислотах с выходом 70—80% от теоретического.

ЛИТЕРАТУРА

1. Захаркин Л. И., Гавриленко В. В., ДАН СССР, **118**, 713 (1958).
2. Ziegler K., Angew. Chem., **68**, 721, 728 (1956).
3. Пат. США 2827458, 19/VI 1956. Esso Research and Engineering Co. (Mirwiss S. B., Inchalik E. J.).
4. Scherer O., Osswald P., не опубликовано; Fiat-Final-Report № 1313, 357 (1948).
5. Baker E. B., Sisler H. H., J. Am. Chem. Soc., **75**, 5193 (1953).
6. Ziegler K., пат. ФРГ 1050762, 18/VI 1957.
7. Ziegler K., Schneider K., Schneider J., Lieb Ann. Chem., **623**, 9 (1959).

СОДЕРЖАНИЕ

Алюминийорганические соединения

Редактор Л. М. Емельянова. Художник Б. Н. Гладков.
Технический редактор В. П. Рыбкина. Корректор *А. Ф. Рыбальченко*

Сдано в производство 7/VII 1961 г. Подписано к печати 23/XII 1961 г. Бумага $60 \times 92^1/_{16}$. 10 бум. л. 20 печ. л., Уч.-изд. л. 19,4. Изд. № 3/0355. Цена 1 р. 56 к. Зак. 2658.

ИЗДАТЕЛЬСТВО ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.
Москва. 1-й Рижский пер., д.2.

Типография № 2 им. Евг. Соколовой УПП Ленсовнархоза.
Ленинград, Измайловский пр., 29.

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Следует читать
68	15 снизу	10,2 моля	0,2 моля
158	15 снизу	$(C_2H_4)_{n+1}$, C_2H_5	—$(C_2H_4)_{n+1}$—C_2H_5
158	14 снизу	$(C_2H_4)_n$, C_2H_5	—$(C_2H_4)_{n+1}$—C_2H_5
258	12 сверху	до	при

Зак. 2658.